



João Diogo Fidalgo Peça de Oliveira

Licenciado em Engenharia de Materiais

Membranas Celulósicas para Recolha de Microgotas de Óleo

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Doutor João Paulo Heitor Godinho Canejo, Investigador no CENIMAT/I3N, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Co-orientadora: Professora Doutora Maria Helena Godinho, Professora Associada com Agregação, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Júri:

Presidente: Professor Doutor João Paulo Ribeiro Borges

Arguentes: Doutora Ana Catarina Bernardino Baptista

Vogais: Doutor João Paulo Godinho Canejo

Julho, 2019



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Membranas Celulósicas para Recolha de Microgotas de Óleo.

Copyright © João Diogo Fidalgo Peça de Oliveira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

There are painters who transform the sun to a yellow spot, but there are others who with the help of their art and their intelligence, transform a yellow spot into the sun.

- *Pablo Picasso.*

Agradecimentos

Nesta secção, irei tentar expressar o que muitas vezes é difícil de transmitir somente através de um conjunto de palavras.

Em primeiro lugar um agradecimento muito especial ao meu orientador, o Doutor João Paulo Canejo, e à minha co-orientadora, a Professora Doutora Maria Helena Godinho. Um muito obrigado por me terem auxiliado sempre ao longo deste trabalho, por terem partilhado o vosso conhecimento e por terem sempre transmitido a força necessária para me manter motivado. O vosso tempo e dedicação são impagáveis e serão algo que irei sempre recordar nos tempos futuros.

À (futura) Doutora Ana Patrícia Almeida e à Doutora Ana Catarina Trindade pela ajuda preciosa ao longo destes quase 8 meses. Agradeço-vos a boa disposição constante e por, perante as dificuldades, terem-me sempre ajudado a ver a luz ao fundo do túnel. Nunca me irei esquecer da forma como me acolheram e me ajudaram. O vosso apoio foi muito mais importante do que pode parecer à primeira vista. Foi fundamental. Penso que a única forma de vos transmitir isso por escrito é agradecer-vos em letra maiúscula: O-B-R-I-G-A-D-O!

Ao coordenador do Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais, o Professor Doutor João Paulo Ribeiro Borges, pela ajuda incondicional ao longo destes 5 anos e por ter ido sempre (muito) além daquilo que se exige de um Professor. Talvez os professores que recordamos para o resto da vida não tenham de ser, necessariamente, os professores do ensino primário.

Ao Investigador de pós-doutoramento Jonas Deuermeier pela preciosa ajuda na interpretação dos resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de eletrões de raios-X.

A todos os Professores, investigadores e pessoal não docente do Departamento de Ciência dos Materiais desta instituição que, ao longo destes 5 anos, foram essenciais no meu crescimento não só como aluno, mas também como pessoa.

Aos meus colegas e futuros Engenheiros Adriana Gonçalves, Beatriz Penha, Joana Rosa, João Duarte, João Parada, Sara Gomes e Rita Pereira. A vós vos devo o facto desta jornada académica ter sido memorável. A amizade não se agradece, mas o facto de terem sido das melhores pessoas que conheci ao longo da vida merece uma menção.

Ao Pedro pelo apoio constante jornada após jornada. Que tenhamos muitas jornadas pela frente.

À Ana Rita, ao António, ao André, ao Diogo, ao João, à Laura, à Margarida, ao Nuno e às Ritas: os amigos de sempre e para sempre.

À Ana, ao Daniel, à Inês, à Mariana, à Sofia e ao Tiago. Vocês são a prova do que a engenharia e a tecnologia podem fazer pelo mundo ao unir as pessoas. Um obrigado não chega e nunca chegará.

E como os últimos são os primeiros: aos meus pais por me terem apoiado incondicionalmente em todas as etapas da minha vida.

Resumo

Um problema já conhecido e reportado na literatura, prende-se com a dificuldade da recolha de gotículas de óleo com diâmetros na ordem dos micrómetros, no caso de derrames marítimos. De modo a estudar uma possível solução que permita a recolha das referidas gotículas, foram produzidas, durante o decurso deste trabalho, membranas compósitas não-tecidas inteiramente à base de celulose. A matriz destes compósitos foi depositada com recurso à técnica de eletrofiação, recorrendo-se a uma solução de acetato de celulose (AC) como soluto e uma mistura de dimetilacetamida e de acetona como solventes.

Foram posteriormente estudadas duas abordagens diferentes para a aplicação de partículas de celulose nanocristalina (CNCs) nas membranas, sendo estas CNCs cruciais na captura das microgotas de óleo. Na primeira abordagem recorreu-se à técnica de *screenprinting* e na segunda, recorreu-se a uma abordagem inovadora e não reportada na literatura onde se adicionaram CNCs diretamente à solução utilizada no processo de eletrofiação.

De forma a caracterizar as membranas produzidas, recorreu-se às seguintes técnicas: análise por microscopia ótica com luz polarizada, análise por microscopia eletrónica de varrimento, caracterização mecânica por ensaios de tração, ensaios de molhabilidade de óleo submerso em água, ensaios de durabilidade e resistência em água. Para todas as membranas foram igualmente realizados testes de eficiência de recolha de microgotas presentes numa emulsão água/óleo.

No final obtiveram-se membranas com uma eficiência global de recolha de óleo inferior a métodos já reportados na literatura mas, em contrapartida, com uma capacidade de recolha de microgotas de óleo superior aos referidos métodos. As membranas obtidas apresentaram um elevado módulo de Young, uma boa resistência quando manuseadas à mão e mostraram-se aptas para utilização em ambiente aquático.

Palavras-chave: Recolha de Microgotas de Óleo, Membranas para Recolha de Óleo, Acetato de Celulose, Nanopartículas de Celulose, Eletrofiação, Celulose.

Abstract

A problem already reported in the literature concerns the difficulty of collecting oil droplets in the case of marine spills with diameters in the order of micrometers. In order to study a possible solution for the collection of these droplets, non-woven composite membranes entirely based on cellulose were produced during the course of this work. The matrix of these composite materials was deposited using the electrospinning technique. A solution of cellulose acetate (AC) as a solute and a mixture of dimethylacetamide and acetone as solvents was used.

Two different approaches were then studied for the application of nanocrystalline cellulose particles (NCCs) in the membranes. In the first approach the technique of screenprinting was used and in the second one the NCCs were added directly to the solution used in the electrospinning process.

In order to characterize the membranes produced, the following techniques were used: polarized light microscopy, scanning electron microscopy, mechanical characterization by tensile tests, wettability tests for oil under water, durability tests and resistance in water. Tests for the efficiency of collecting oil-in-water droplets were also carried out for all membranes.

In the end, comparing with other methods reported in the literature, membranes with an overall lower oil collection efficiency were obtained but, on the other hand, these ones showed the capacity to collect oil droplets with higher efficiency than the said methods. The obtained membranes were mechanically resistant and suitable for use in the aquatic environment.

Keywords: Collection of Oil Microdroplets, Membranes for Oil Collection, Cellulose Acetate, Cellulose Nanoparticles, Electrospinning, Cellulose

Índice

Motivação.....	XIX
1. Introdução.....	- 1 -
1.1 O efeito dos Derrames Marítimos nos Ecossistemas	- 1 -
1.2 Tecnologia Atual para Remoção de Substâncias Derramadas	- 2 -
1.3 Microgotas em Derrames Aquáticos	- 3 -
1.4 Celulose, Acetato de Celulose e Celulose Nanocristalina	- 4 -
2. Materiais e Métodos	- 7 -
2.1 Materiais e Técnicas de Produção	- 7 -
2.1.1 Solução de Acetato de Celulose	- 7 -
2.1.2 Eletrofiação.....	- 7 -
2.1.3 Aplicação das CNCs às membranas	- 8 -
2.1.4 Tratamento Térmico.....	- 9 -
2.2 Técnicas de Caracterização	- 9 -
2.2.1 Microscopia Ótica de Luz Polarizada	- 9 -
2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varrimento.....	- 9 -
2.2.3 Observação à Lupa Binocular	- 10 -
2.2.4 Testes Mecânicos – Ensaios de Tração Uniaxial	- 10 -
2.2.5 Ensaios de Molhabilidade.....	- 10 -
2.2.6 Ensaios de Resistência em Água.....	- 10 -
2.2.7 Ensaios de Eficiência.....	- 11 -
2.2.8 Espectroscopia de elétrons de raios-X (XPS)	- 11 -
3. Resultados e Discussão.....	- 13 -
3.1 Caracterização Morfológica e Estrutural das Membranas	- 13 -
3.1.1 Análise por Microscopia Ótica.....	- 13 -
3.2.1 Análise por Microscopia Eletrônica da Varrimento.....	- 14 -
3.2 Caracterização Macroscópica das Membranas.....	- 18 -
3.3 Caracterização Química das Membranas	- 21 -
3.4 Caracterização do Comportamento Mecânico	- 23 -
3.5 Caracterização da Molhabilidade das Membranas.....	- 27 -

3.6 Ensaio de Resistência em Água	- 28 -
3.7 Caracterização da Eficiência de Separação de uma Emulsão Água-Óleo	- 29 -
4. Conclusões e Perspectivas Futuras	- 33 -
Anexos	- 35 -
Referências Bibliográficas	- 41 -

Índice de Figuras

FIGURA 1: CONSEQUÊNCIAS AMBIENTAIS DOS DERRAMES MARÍTIMOS.....	- 2 -
FIGURA 2: OUTROS MÉTODOS PARA RECOLHA DE ÓLEO.	- 3 -
FIGURA 3: ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE. REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE REPETITIVA.	- 4 -
FIGURA 4: OBSERVAÇÕES AO MOP.....	- 13 -
FIGURA 5: OBSERVAÇÕES AO DAS MEMBRANAS ANTES DE TRATAMENTO TÉRMICO..	- 14 -
FIGURA 6: OBSERVAÇÃO AO MEV DAS MEMBRANAS COM PADRÃO IMPRESSO..	- 15 -
FIGURA 7: OBSERVAÇÃO AO MEV DAS MEMBRANAS EM QUE AS CNCs FORAM INTEGRADAS DURANTE O PROCESSO DE ELECTROFIAÇÃO.....	- 16 -
FIGURA 8: ESTUDO DA DENSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS CUJAS CNCs FORAM INTEGRADAS DURANTE O PROCESSO DE ELECTROFIAÇÃO.	- 17 -
FIGURA 9: OBSERVAÇÃO À LUPA DOS PADRÕES IMPRESSOS POR <i>SCREENPRINTING</i>	- 18 -
FIGURA 10: ANÁLISE À LUPA DAS MEMBRANAS EM QUE AS CNCs FORAM INTEGRADAS DURANTE O PROCESSO DE ELECTROFIAÇÃO.	- 20 -
FIGURA 11 - ESPECTROS XPS.	- 21 -
FIGURA 12 - ESPECTROS XPS.....	- 21 -
FIGURA 13 - ESPECTROS XPS.	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
FIGURA 14 - ESPECTROS XPS.	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
FIGURA 15 - CURVAS DE TRAÇÃO..	- 23 -
FIGURA 16 - CURVAS DE TRAÇÃO PARA AS MEMBRANAS EM QUE SE INCORPORARAM CNCs DURANTE O PROCESSO DE ELECTROFIAÇÃO E SUBMETIDAS A 12 HORAS E 18 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO A 160 °C.	- 26 -
FIGURA 17 - ENSAIO DE MOLHABILIDADE PARA A MEMBRANA EM QUE SE INCORPORARAM CNCs DURANTE O PROCESSO DE ELECTROFIAÇÃO E SUBMETIDA A 18 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO.....	- 28 -
FIGURA 18 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA EM ÁGUA DAS MEMBRANAS.	- 29 -
FIGURA 19 - ESQUEMA DE MONTAGEM UTILIZADO PARA CARACTERIZAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE SEPARAÇÃO DE UMA EMULSÃO ÁGUA/ÓLEO POR PARTE DAS MEMBRANAS.	- 30 -
FIGURA 20: REAÇÃO QUÍMICA QUE OCORRE DURANTE O PROCESSO DE HIDRÓLISE ÁCIDA PELO QUAL SE PRODUZEM AS CNCs.	- 35 -
FIGURA 21: HISTOGRAMAS COM A DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DAS FIBRAS DAS MEMBRANAS ANTES DE TRATAMENTO TÉRMICO.....	- 35 -
FIGURA 22: MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTACTO DE UMA GOTÍCULA DE ÓLEO NUMA ZONA DE UMA MEMBRANA COM PADRÃO DE CNCs IMPRESSO.	- 36 -
FIGURA 23: GOTÍCULAS DE ÓLEO PRESENTES NA EMULSÃO PREPARADA.....	- 36 -
FIGURA 24: HISTOGRAMA COM A DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DAS GOTÍCULAS DE ÓLEO DA EMULSÃO ÁGUA/ÓLEO APÓS O PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM RECURSO A UMA MEMBRANA COM O PADRÃO 1 IMPRESSO.....	- 37 -
FIGURA 25: HISTOGRAMA COM A DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DAS GOTÍCULAS DE ÓLEO DA EMULSÃO ÁGUA/ÓLEO ANTES DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO.....	- 37 -
FIGURA 26: HISTOGRAMA COM A DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DAS GOTÍCULAS DE ÓLEO DA EMULSÃO ÁGUA/ÓLEO APÓS O PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM RECURSO A UMA MEMBRANA COM O PADRÃO 2 IMPRESSO.....	- 38 -

FIGURA 27: HISTOGRAMA COM A DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DAS GOTÍCULAS DE ÓLEO DA EMULSÃO ÁGUA/ÓLEO APÓS O PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM RECURSO A UMA MEMBRANA COM O PADRÃO 3 IMPRESSO.....	- 38 -
FIGURA 28: HISTOGRAMA COM A DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DAS GOTÍCULAS DE ÓLEO DA EMULSÃO ÁGUA/ÓLEO APÓS O PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM RECURSO A UMA MEMBRANA EM QUE AS CNCs FORAM INTEGRADAS DURANTE O PROCESSO DE ELECTROFIAÇÃO E SUBMETIDA A 12 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO.....	- 39 -
FIGURA 29: HISTOGRAMA COM A DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DAS GOTÍCULAS DE ÓLEO DA EMULSÃO ÁGUA/ÓLEO APÓS O PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM RECURSO A UMA MEMBRANA EM QUE AS CNCs FORAM INTEGRADAS DURANTE O PROCESSO DE ELECTROFIAÇÃO E SUBMETIDA A 18 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO.....	- 39 -

Índice de Tabelas

TABELA 1: PARÂMETRO NOMINAIS DOS PADRÕES IMPRESSOS POR <i>SCREENPRINTING</i>	- 8 -
TABELA 2: DIÂMETRO MÉDIO DAS FIBRAS DAS MEMBRANAS PRODUZIDAS PELAS DUAS ABORDAGENS ESTUDADAS	- 15 -
TABELA 3 – MEDIÇÃO DAS DIMENSÕES REAIS DOS PARÂMETROS IMPRESSOS POR <i>SCREENPRINTING</i>	- 18 -
TABELA 4 - EFICIÊNCIA DE SEPARAÇÃO DAS MEMBRANAS COM PADRÃO IMPRESSO POR <i>SCREENPRINTING</i> DE UMA EMULSÃO ÁGUA-ÓLEO	- 31 -
TABELA 5 - EFICIÊNCIA DE SEPARAÇÃO DAS MEMBRANAS COM AS CNCs INTEGRADAS DURANTE O PROCESSO DE ELECTROFIAÇÃO DE UMA EMULSÃO ÁGUA-ÓLEO	- 31 -

Lista de Abreviaturas e Símbolos

AC Acetato de Celulose.

CNC Celulose Nanocristalina.

CNCs Partículas de Celulose Nanocristalina.

cm Centímetro.

MEV Microscópio Eletrônico de Varrimento.

MOP Microscópio Ótico de Luz Polarizada.

MPa Megapascal.

Trat Tratamento.

XPS Espectroscopia de Fotoeletrões Excitados por Raios X

\approx Aproximadamente.

$^{\circ}$ Grau.

μm Micrómetro.

$\%$ Percentagem.

Motivação

Desde as últimas décadas do século XIX, a esmagadora maioria da produção energética a nível mundial é dependente da utilização de combustíveis fósseis. Em Portugal, de acordo com dados de 2016, de todas as fontes a que o país recorria para assegurar as suas necessidades energéticas, cerca de 78% eram de origem fóssil, sendo que destas, 60% baseava-se em produtos derivados de petróleo [1].

Como resultado do aumento da procura deste tipo de combustíveis a nível mundial, observaram-se, ao longo do último século e meio, enormes derrames petrolíferos. Em 2010, junto ao Golfo do México, uma explosão na plataforma de exploração petrolífera *Deepwater Horizon* libertou para o oceano cerca de 5 milhões de barris de crude [2]. Em 1990, ao largo do golfo pérsico deu-se o maior derrame petrolífero de que há registo, onde foram libertados cerca de 15 milhões de barris de crude [3]. Estes fenómenos têm efeitos nefastos a nível global. Os ecossistemas marinhos são especialmente afetados, bem como as populações localizadas junto das regiões hidrográficas onde estes fenómenos ocorreram [4].

Atualmente, a larga maioria dos métodos de recolha de petróleo resultante de derrames, não consegue remover com eficácia a totalidade da substância derramada, nomeadamente quando o diâmetro das gotículas produzidas se encontra na ordem dos micrómetros [5]–[7].

Deste modo, torna-se imperativo a procura de novas soluções para combater estes derrames. É desejável que estas soluções garantam uma ação rápida e eficaz em caso de derrame, mas também que se revelem economicamente viáveis, de fácil utilização para que a ação seja imediata e que a maioria do produto derramado seja recolhido.

Os objetivos do trabalho inerente a esta tese de mestrado centram-se em:

- Fabricar uma membrana compósita à base de celulose, viável para a captura de microgotas de óleo em caso de derrame em meio aquático;
- Estudar a viabilidade de duas abordagens diferentes no que toca ao uso de CNCs numa matriz celulósica;
- Caracterizar as membranas obtidas;
- Analisar a eficiência de recolha de microgotas de óleo pelas membranas produzidas.

1

1. Introdução

1.1 O efeito dos Derrames Marítimos nos Ecossistemas

Os derrames marítimos têm efeitos devastadores em solos [8], nas populações humanas [9], na atividade financeira [10], entre outros. No entanto, são os ecossistemas marinhos os mais afetados por este tipo de fenómenos que são resultantes da atividade humana [11].

No caso do derrame ocorrido na plataforma petrolífera *Deepwater Horizon*, o impacto foi nefasto e afetou diversas populações marinhas: desde as populações de peixes pelágicos, mamíferos, aves e tartarugas, até às populações de corais da região [12]-[13].

As substâncias derramadas, na maior parte dos casos petróleo em forma de crude (petróleo não refinado), afetam os seres marinhos de uma forma ampla. Em termos de impactos diretos, os organismos marinhos podem sofrer, por exemplo, efeitos de toxicidade (nomeadamente uma morte imediata ou retardada, assim como a disrupção das funções básicas do organismo), efeitos sub-letais (nomeadamente a redução da fecundidade ou alterações fisiológicas/comportamentais) ou interferências físicas (nomeadamente o efeito de entupimento das guelras dos peixes por partículas de produtos dispersos na água). Já de modo indireto, estes organismos podem ser impactados, por exemplo, por proliferação excessiva de outros organismos (devido ao desaparecimento de espécies predadoras), por alterações das interações entre espécies de uma comunidade (causadas, por exemplo, pela eliminação ou enfraquecimento de espécies chave), por modificações no

seu habitat (nomeadamente remoção ou alteração dos substratos devido, por exemplo, a operações de limpeza) ou por alterações na cadeia alimentar [14]-[15].

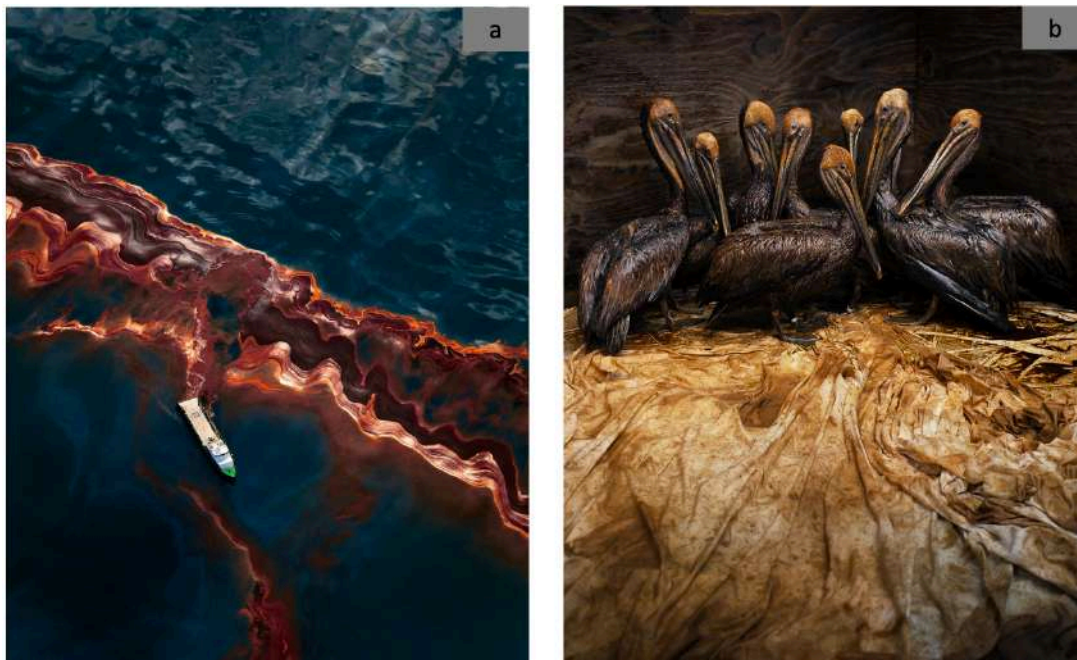


Figura 1: Consequências ambientais dos derrames marítimos. a) Navio a proceder à travessia de uma mancha de petróleo derramado no Golfo do México a partir da plataforma de exploração petrolífera *Deepwater Horizon*, maio de 2010 [16]; b) Pelicanos-pardo (*Pelecanus occidentalis*) cobertos em crude na sequência do derrame na plataforma petrolífera *Deepwater Horizon*, em recuperação no *International Bird Rescue Research Center Fort*, Jackson, Louisiana, junho de 2010 [17]. *Imagens reproduzidas sob autorização escrita do autor.*

1.2 Tecnologia Atual para Remoção de Substâncias Derramadas

No que toca aos atuais métodos de contenção e/ou remoção de petróleo, estes consistem usualmente na aplicação de uma sequência de métodos destinados, numa primeira fase, a conter a mancha de produto derramado e posteriormente a remover/recolher o mesmo. Destes métodos tradicionais, usados há já largas décadas, incluem-se a restrição da mancha de produto derramado com recurso a barreiras de contenção, a queima do petróleo e seus derivados e o uso de dispositivos absorventes [18].

Parte dos métodos referidos, além de uma eficácia limitada, apresenta ainda custos de operação significativos, bem como uma complexidade elevada, o que muitas vezes leva a que a resposta a este tipo de fenómenos não seja imediata [19].

A atual investigação neste campo tem resultado na descoberta de diferentes tecnologias, sendo que métodos baseados na utilização de membranas têm recebido uma atenção significativa por parte da comunidade científica [20].

Recentemente, materiais com molhabilidade seletiva (por exemplo, molháveis por água mas repelentes em relação ao óleo, ou vice-versa), têm sido reportados como sendo suscetíveis de serem utilizados em processos de separação de água/óleo [21]. Dentro destas gamas de materiais incluem-se espumas [18], aerogéis [22]-[23] e métodos baseados em nanotubos de carbono [24]-[25].

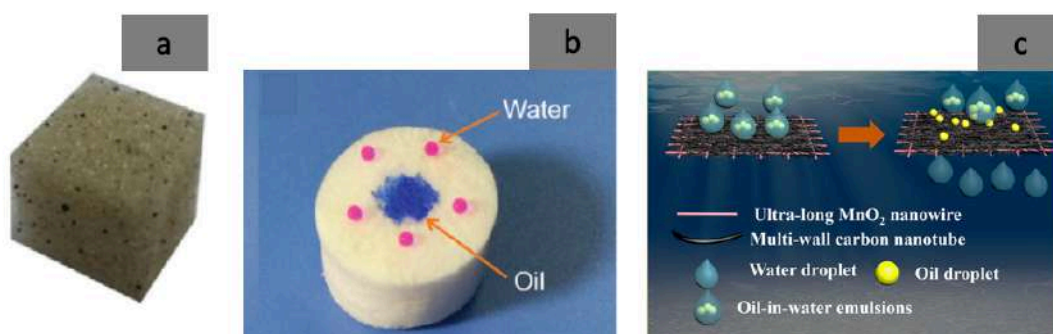


Figura 2: Outros métodos para recolha de óleo. a) Esponja de poliuretano impregnada em leninha apta para a remoção de petróleo derramado em água (adaptado de [26]); b) Aerogel superhidrofóbico apto para a captura de óleo derramado em água (adaptado de [27]); c) Membrana à base de nanotubos de carbono apta para a captura de óleo derramado em água (adaptado de [24]).

1.3 Microgotas em Derrames Aquáticos

Na perspetiva de mecânica de fluídos, considera-se que um soluto se encontra na forma de “mancha” num solvente quando o diâmetro médio das suas gotículas é igual ou superior a 150 μm , na forma de óleo disperso quando o diâmetro médio das suas gotículas está compreendido no intervalo 20-150 μm e na forma de emulsão quando os diâmetros médios das gotículas são iguais ou inferiores a 20 μm [28].

No decorrer de um derrame marítimo, a ação das ondas e correntes marítimas pode fazer com que de uma grande mancha uniforme inicial se formem múltiplas zonas mais pequenas contendo a substância derramada. Numa fase seguinte, a ação prolongada destes mesmo fatores, poderá fazer com que estas manchas cada vez mais pequenas e dispersas formem regiões de óleo disperso e posteriormente emulsões oleosas [29].

Por terem uma dimensão muito reduzida, as microgotas de óleo, são indetetáveis a olho nu. Em cenário de derrame, o controlo do avanço ou regressão das manchas de óleo nas vastas zonas afetadas é muitas vezes feito com recurso a veículos aéreos, nomeadamente helicópteros [30], pelo que, após a utilização dos atuais métodos para captura

de óleos derramados, as equipas responsáveis por esta atividade podem ser facilmente induzidas em erro no que toca a concluir que a totalidade da substância derramada foi recolhida com sucesso.

Neste trabalho recorreu-se exclusivamente ao uso de materiais de base celulósica para a recolha de microgotas de óleo.

1.4 Celulose, Acetato de Celulose e Celulose Nanocristalina

A celulose é um biopolímero versátil, sendo o polissacarídeo mais abundante à face da crosta terrestre [31]. Embora seja o principal componente estrutural das paredes celulares de plantas, a síntese de celulose não é efetuada exclusivamente por plantas, sendo também sintetizada por diferentes tipos de bactérias como as *Acetobacter* e as *Rhizobium* [32], por algumas algas como, por exemplo, a *Cladophorasp* [33] e por tunicatos [34].

A estrutura da celulose destaca-se por ter sequências de unidades glicose-D que são asseguradas por ligações β (1 \rightarrow 4), havendo uma alternância de 180° entre unidades glicose. A unidade repetitiva da celulose designa-se por celobiose, correspondendo a duas unidades glicosídicas [35].

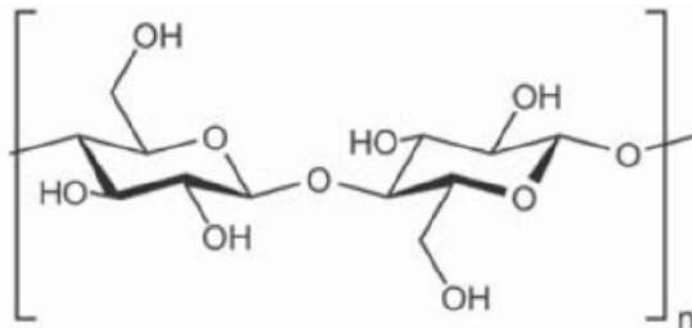


Figura 3: Estrutura química da celulose. Representação da unidade repetitiva - celobiose - (retirado de [36]).

A celulose tem sido utilizada, quer à escala laboratorial, quer à escala industrial para os mais diversos fins, devido às suas propriedades, nomeadamente: (i) biodegradabilidade e biocompatibilidade, (ii) abundância à face da crosta terrestre e proveniência de fontes renováveis e (iii) baixo custo [37].

Por sua vez, o acetato de celulose (AC) é um dos derivados da celulose de utilização mais abrangente. Este composto resulta da esterificação da celulose com o ácido acético, resultando assim na substituição de alguns grupos hidroxilo por grupos acetilo [38].

Em termos de utilização laboratorial, o AC apresenta-se como um versátil candidato para as mais variadas aplicações, nomeadamente para o fabrico de membranas por eletrofiação. Em relação às suas propriedades de molhabilidade, as fibras de AC, obtidas pelo referido método, apresentam-se como sendo hidrofílicas [39].

As CNCs podem ser obtidas por remoção das partes amorfas de celulose através de hidrólise ácida e, em muitos casos, de um tratamento posterior por ultrassons [40], sendo que as CNCs possuem a mesma estrutura cristalográfica que as fibras de celulose a partir das quais são obtidas [41]. Além do grau de cristalinidade, também a sua geometria está fortemente dependente da proveniência biológica da celulose. Por exemplo, cadeias de celulose nanocristalina provenientes de algas apresentam uma forma retangular, enquanto que as cadeias deste tipo de celulose provenientes de bactérias e de tunicatos têm um formato de “fita torcida” [42].

Nos últimos anos, a celulose nanocristalina tem recebido a atenção da comunidade científica [43] pelas suas propriedades, que se podem revelar úteis para uma variada panóplia de aplicações, nomeadamente: dimensões na ordem dos nanómetros (diâmetros inferiores a 10 nm e comprimentos normalmente compreendidos entre os 200 nm e os 400 nm), elevada área superficial (geralmente com valores compreendidos no intervalo 250–500 m²/g), elevado módulo de Young (usualmente com valores compreendidos entre os 100 e os 140 GPa), baixa densidade, bem como ser biodegradável e proveniente de fontes renováveis [44]- [45].

2

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais e Técnicas de Produção

2.1.1 Solução de Acetato de Celulose

No decorrer deste trabalho foram produzidos dois tipos de membranas por eletrofição, obtidas através de soluções de AC. Em ambos os casos a solução base utilizada para o processo de eletrofição foi a mesma, tendo sido utilizado AC do fabricante *Sigma – Aldrich*, com 50,000 Mn. A solução base consistiu numa concentração em massa de 12% de AC, sendo os restantes 88% correspondentes a um sistema de solventes constituído por uma concentração em volume de 66% de acetona analítica do fabricante *Merck KGaA* e pelos restantes 33% de dimetilacetamida do fabricante *Lab-Scan Analytical Sciences*.

2.1.2 Eletrofição

Para o processo de eletrofição recorreu-se a uma fonte de alta tensão do fabricante *Glassman High Voltage, Inc.* e a um alvo metálico de alumínio. Na extremidade da seringa utilizada foi colocada uma agulha de calibre 27.

Em termos de parâmetros do processo, utilizaram-se valores para as diferentes variáveis que já tinham sido previamente otimizados para a solução em causa em trabalhos anteriores [35]. Recorreu-se uma diferença de potencial entre a extremidade da agulha e a superfície do alvo de 20 kV, uma distância entre a ponta da agulha e o alvo metálico de 15 cm (estando-se assim perante um campo elétrico de aproximadamente 1,33 kV/cm) e um fluxo de saída da solução de 0,2 ml/h, garantido por uma bomba infusora

do fabricante *kdScientific*, modelo *100 Legacy*. A produção destas membranas foi efetuada com valores de humidade relativa compreendidos entre os 45% e os 55%.

2.1.3 Aplicação das CNCs nas membranas

Para a aplicação das CNCs (produzidas laboratorialmente através do processo de hidrólise ácida) nas membranas recorreram-se a duas abordagens diferentes, sendo que para ambas se utilizou uma suspensão aquosa, em forma de gel, com uma concentração de 11% em massa de CNCs.

Na primeira abordagem, foi utilizada a técnica de *screenprinting* para impressão de padrões de CNCs numa das faces das membranas, previamente depositadas por eletrofição. Foram impressos 3 padrões distintos nas membranas utilizando esta técnica.

Para a impressão de dois dos padrões, utilizou-se uma tela específica para o efeito com 207 fios/cm e um diâmetro do fio de 55 μm .

Sendo que as telas próprias para a impressão de padrões por *screenprinting* conferem uma grande rigidez ao processo, permitindo apenas a impressão dos padrões em si contidos, testou-se, para um dos padrões, a utilização de um acetato plástico perfurado com recurso a uma impressora de corte *Silhouette Portrait*, em que o utilizador pode desenhar o seu próprio padrão, conferindo assim uma maior flexibilidade a este mesmo processo.

Na tabela 1 encontram-se os parâmetros nominais dos diferentes padrões impressos por *screenprinting*, bem como o suporte utilizado para aplicação dos mesmos. As imagens dos padrões impressos podem ser consultadas no subcapítulo 3.2.

Tabela 1: Parâmetro nominais dos padrões impressos por *screenprinting*.

Padrão	Suporte	Diâmetro nominal (μm)	Espaçamento nominal (μm)	Área coberta (%)
1	Acetato Plástico	800	1500	11,1
2	Tela	1000	1000	21,6
3	Tela	1000	1000	77,4

Na segunda abordagem testada, juntou-se diretamente à solução utilizada no processo de electrofição o gel de CNCs. Para cada grama de AC presente nesta solução,

foram adicionados 0,8 g do referido gel. Esta mistura foi introduzida no interior da seringa utilizada na técnica de eletrofiação tendo-se, no final do processo de fabrico, obtido uma membrana contendo as CNCs já integradas. Neste caso, o propósito é o de estudar a viabilidade deste processo substituir o de *screenprinting* para a aplicação de CNCs numa membrana, de modo a tornar este processo mais rápido e económico. Pretende-se que as CNCs se dispersem ao longo de toda a estrutura das membranas e não apenas na parte superficial destas.

2.1.4 Tratamento Térmico

Após a deposição, todas as membranas, independentemente do processo de aplicação das CNCs, foram submetidas a um tratamento térmico a uma temperatura de 160 °C. Uma vez que as CNCs são solúveis em água, este processo visa fomentar a ligação química entre as CNCs e as fibras de AC das membranas. Para as membranas com padrão impresso por *screeprinting*, o tratamento térmico teve a duração de 20 minutos. Para as membranas em que as CNCs foram incorporadas durante o processo de eletrofiação, submeteram-se as mesmas a tratamentos térmicos com a duração de: 12 horas, 18 horas, 24 horas e 48 horas.

2.2 Técnicas de Caracterização

2.2.1 Microscopia Ótica com Luz Polarizada (MOP)

De forma a proceder-se a um controlo de qualidade rápido de todas as membranas após o processo de electrofiação, estas foram observadas com recurso a um microscópio ótico de luz polarizada. Para o efeito, recorreu-se a um equipamento *Olympus*, modelo *BX51*, equipado com uma câmara fotográfica do mesmo fabricante, modelo *DP73*. Esta técnica permite a deteção de defeitos como fibras partidas ou fundidas, bem como a existência de contos nas fibras.

2.2.2 Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV)

As membranas fabricadas no decorrer desta tese foram também analisadas pela técnica de microscopia eletrónica de varrimento. Para o efeito, utilizou-se um equipamento *Zeiss*, modelo *DSM963*. Uma vez que as membranas observadas não eram condutoras de corrente elétrica, foi necessário proceder-se à deposição de uma camada de ouro sobre as mesmas durante um período de 30 segundos, com uma taxa de deposição de 3 Å/s. Durante a observação das amostras, foi aplicada uma tensão para acelerar o feixe de eletrões de 5 kV. De modo a determinar o diâmetro das fibras recorreu-se ainda a um *software* de

análise de imagem próprio para o efeito (*Image J*, versão 1.52n, *National Institutes of Health*).

Com recurso a esta técnica, foi possível fazer a caracterização morfológica das fibras depositadas.

2.2.3 Observação com recurso à Lupa Binocular

Atendendo a que a ampliação mínima do MOP e do MEV são muito elevadas para a obtenção de uma visão geral das membranas, recorreu-se a uma lupa binocular do fabricante *Leica*, modelo S9i para caracterizar o padrão de CNCs impresso. Avaliou-se a reprodutibilidade dos padrões com recurso ao *software* de análise de imagem já referido.

2.2.4 Testes Mecânicos – Ensaios de Tração Uniaxial

De modo a caracterizar o comportamento mecânico das membranas, para avaliar a sua resistência ao manuseamento e à utilização durante o processo de separação de uma emulsão água/óleo, recorreu-se a uma máquina de tração do fabricante *Rheometrics Scientific*, modelo *Minimat Firmware 3.1*, equipada com uma célula de carga de 20 N.

Os ensaios de tração foram realizados a uma taxa de deformação constante de 5 mm/min, à temperatura ambiente.

2.2.5 Ensaios de Molhabilidade

As propriedades de molhabilidade das membranas, e respetivos padrões, foram analisadas através da medição dos ângulos de contacto de gotículas de óleo em condições de submersão em água. Para o efeito, utilizou-se o sistema *Contact Angle System OCA 15*, do fabricante *Dataphysics Instruments GmbH*. Estes ensaios foram realizados à temperatura ambiente, sendo depositadas sobre as membranas gotas de óleo com um volume de 5 µL.

2.2.6 Ensaios de Resistência em Água

As membranas produzidas por ambas as abordagens foram submersas em água e colocadas sob agitação magnética durante 48 horas com recurso a um agitador magnético, de modo a analisar a resistência a esforços mecânicos quando submersas, bem como a aderência das CNCs às fibras. O ensaio foi realizado a uma velocidade de rotação de 250 rpm.

2.2.7 Ensaios de Eficiência

Após a preparação de uma emulsão contendo quantidades conhecidas de água *mil-lipore* e óleo, recolheu-se uma pequena porção da mesma e observou-se ao MOP. Com recurso ao já referido *software* de imagem, analisou-se o diâmetro das gotículas de óleo presentes nesta amostra.

Posteriormente, amostras de todas as membranas estudadas, com um raio de 2.5 cm, foram fixadas, à vez, entre dois tubos ocos (a montagem pode ser consultada na figura 19). A emulsão anteriormente preparada, foi decantada através do tubo superior, atravessando a membrana, sendo depois expelida através tubo inferior e finalmente recolhida por um copo. No final, retirou-se uma amostra do copo de recolha para o diâmetro das gotículas de óleo ser novamente analisado.

Depois do processo de separação, a emulsão foi colocada numa estufa. Após a evaporação total da água, voltou a pesar-se a massa de óleo presente, para análise da eficiência de recolha.

2.2.8 Espectroscopia de eletrões de raios-X (XPS)

Com a finalidade de se analisar quimicamente a superfície de algumas membranas, recorreu-se à técnica de espectroscopia de eletrões de raios-X (XPS). Para o efeito, utilizou-se um equipamento do fabricante *Kratos Analytical*, modelo *AXIS Supra*.

3

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização Morfológica e Estrutural das Membranas

3.1.1 Análise por Microscopia Ótica

Tal como referido, de modo a proceder-se a uma caracterização preliminar das membranas produzidas pelas duas abordagens estudadas, observou-se uma amostra de uma membrana produzida por eletrofição a partir da solução de AC e uma segunda amostra de uma membrana produzida a partir da mesma solução, mas à qual foi adicionada o gel de CNCs, tal como mencionado no capítulo anterior.



Figura 4: Observações ao MOP. a) Membrana, não submetida a tratamento térmico, produzida por electrofição a partir da solução de acetato de celulose; b) Membrana, não submetida a tratamento térmico, produzida por electrofição a partir da solução de acetato de celulose à qual foi adicionada uma suspensão aquosa, em forma de gel, de CNCs.

As amostras foram observadas utilizando luz transmitida e por a amostra ser demasiado espessa, só foi possível proceder à observação das fibras junto às extremidades. Nestas, não foram detetados quaisquer defeitos, tais como fibras fraturadas ou fundidas, nem foram detetadas contas nas fibras. Verifica-se também que a adição do gel de CNCs diretamente à solução utilizada no processo de eletrofiação, não parece afetar a produção de fibras nem a sua morfologia.

3.2.1 Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento

Com o intuito de se analisar o diâmetro das fibras das membranas obtidas pelas duas abordagens estudadas, e uma análise mais pormenorizada da existência de eventuais defeitos recorreu-se à técnica de MEV.

Nas figuras 5a e 5b, encontra-se um detalhe de uma zona fibrosa das membranas obtidas pelas duas abordagens estudadas, antes da aplicação de tratamento térmico:

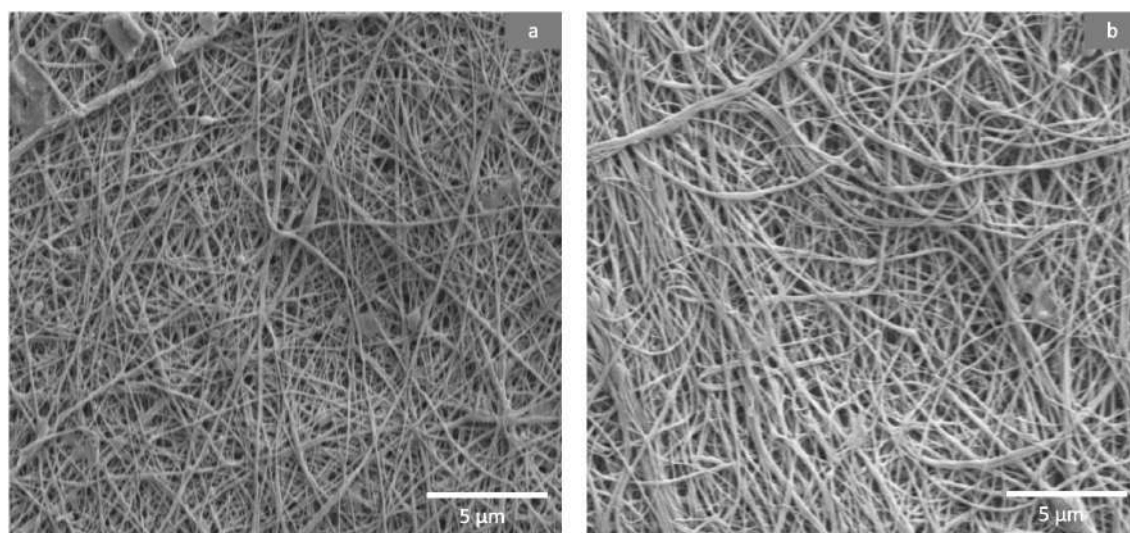


Figura 5: Observações ao MEV das membranas antes de tratamento térmico. a) Membrana produzida por eletrofiação a partir da solução de acetato de celulose; b) Membrana produzida por eletrofiação a partir da solução de acetato de celulose à qual foi adicionada uma suspensão aquosa, em forma de gel, de CNCs.

Tal como nos resultados obtidos através de observação por MOP, verifica-se que existem poucas diferenças entre ambas as membranas, sendo que a adição do gel de CNCs diretamente à solução utilizada no processo de eletrofiação não tem uma influência significativa na morfologia destas. Em ambos os casos, as membranas não-tecidas apresentam micro/nano fibras aleatoriamente distribuídas.

A observação por MEV, permitiu concluir que não existem aglomerados micrométricos nas fibras em que as CNCs foram integradas na membrana durante o processo de

electrofiação. Estes resultados parecem indicar que as CNCs se distribuem uniformemente ao longo das fibras que constituem as membranas.

Os resultados preliminares obtidos através de MOP foram corroborados por esta técnica, sendo que continuaram a não se observar quaisquer defeitos como fibras fundidas ou a presença de contas.

Recorrendo-se ao *software* de análise de imagem referido anteriormente, analisou-se o diâmetro médio das fibras para ambos os casos (histogramas em anexo na figura 21):

Tabela 2: Diâmetro médio das fibras das membranas produzidas pelas duas abordagens estudadas.

Membrana	Diâmetro médio (μm)	Nº de medições
Apenas AC	$0,25 \pm 0,09$	50
AC + Gel de CNCs	$0,23 \pm 0,10$	50

Os valores obtidos para os diâmetros das fibras de AC encontram-se dentro do intervalo esperado, considerando os parâmetros do processo de electrofiação e o sistema de solventes utilizados [46].

Constata-se assim que a adição do gel de CNCs diretamente à solução utilizada no processo de electrofiação não afeta significativamente o diâmetro das fibras das membranas.

Nas figuras 6a a 6d encontram-se detalhes das membranas, após tratamento térmico, em que foram impressos padrões por *screenprinting*:

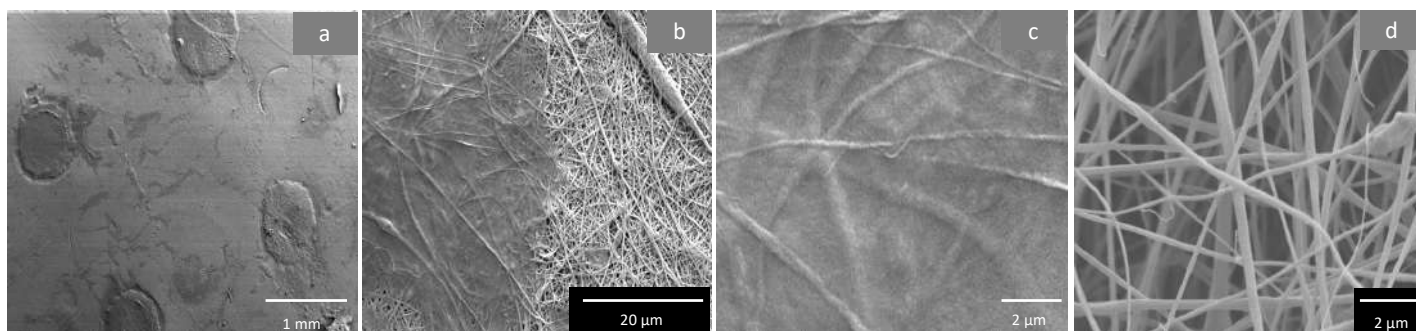


Figura 6: Observação com recurso à técnica de MEV das membranas com padrão impresso. a) Detalhe do padrão impresso por *screenprinting* usando um acetato perfurado como tela; b) Detalhe de uma zona fronteira de um padrão: coberto/ não coberto; c) Detalhe de uma zona com padrão impresso; d) Detalhe das fibras de uma destas membranas.

Através da observação das imagens, observa-se a formação de regiões densas nas zonas cobertas com CNCs e, mesmo após a aplicação do tratamento térmico já referido, a preservação das zonas porosas não cobertas por CNCs.

De modo a estudar a influência da duração do tratamento térmico (consultar subcapítulo 2.1.4) nas estruturas das membranas em que se integraram as CNCs durante o processo de eletrofiação, membranas deste tipo, submetidas a diferentes tempos de tratamento térmico, foram igualmente analisadas por MEV (figura 7):

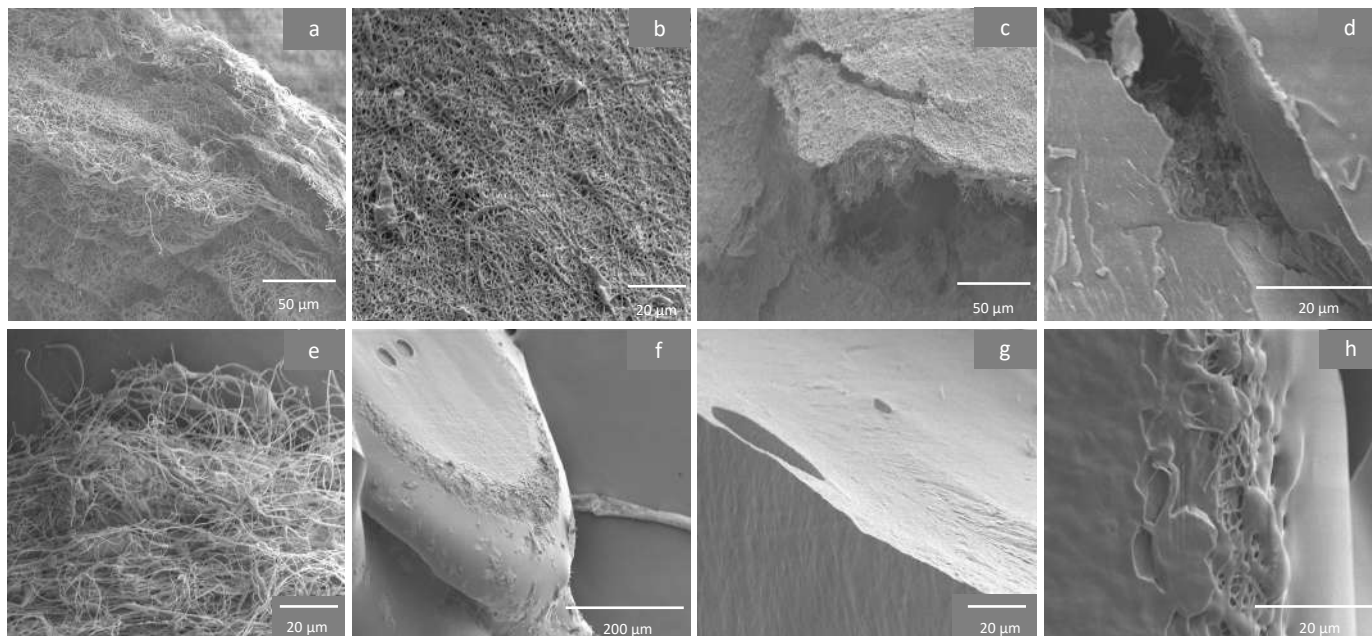


Figura 7: Observação com recurso à técnica de MEV das membranas em que as CNCs foram integradas durante o processo de electrofiação. a) Detalhe de uma membrana submetida a 12 horas de tratamento térmico; b) e c) Detalhes de uma membrana submetida a 18 horas de tratamento térmico; d) e e) Detalhes de uma membrana submetida a 24 horas de tratamento térmico; f), g) e h) Detalhes de uma membrana submetida a 48 horas de tratamento térmico.

Após a realização de tratamento térmico durante 12 horas a 160 °C, as membranas em que as CNCs foram incorporadas durante o processo de electrofiação (figura 7a), apresentam um aspeto muito idêntico às membranas de AC sem a adição de CNCs. A única diferença assinalável é o início da formação de pequenos hexágonos entre as fibras.

Para as membranas em que esta abordagem foi igualmente testada, mas submetidas a um tratamento térmico de 18 horas (figuras 7b e 7c), é notável um densificar de algumas regiões da mesma. É ainda de assinalar a formação de um número superior de formas hexagonais entre diferentes fibras, comparativamente às membranas submetidas apenas a 12 horas de tratamento térmico.

Estas membranas, quando submetidas a 24 horas de tratamento térmico (figuras 7d e 7e), possuem em menor quantidade zonas fibrosas e regiões densas em maior quantidade. Um fenómeno igualmente observado foi o aparecimento de uma maior quantidade de regiões fibrosas numa das faces da amostra comparativamente à outra.

Para estas membranas, após um tratamento térmico de 48 horas (figuras 7f a 7h), observa-se o desaparecimento quase total das estruturas fibrosas, obtendo-se um material mais denso.

A análise das imagens obtidas, permite assim verificar que a densificação destas membranas aumenta com o aumento da duração do tratamento térmico.

Uma vez que foi detetado uma densificação não uniforme ao longo da secção reta deste tipo de membranas, para tempos de tratamento térmico superiores, submeteu-se uma nova amostra a 24 horas de tratamento térmico, sendo ambos os lados da amostra posteriormente observados por MEV.

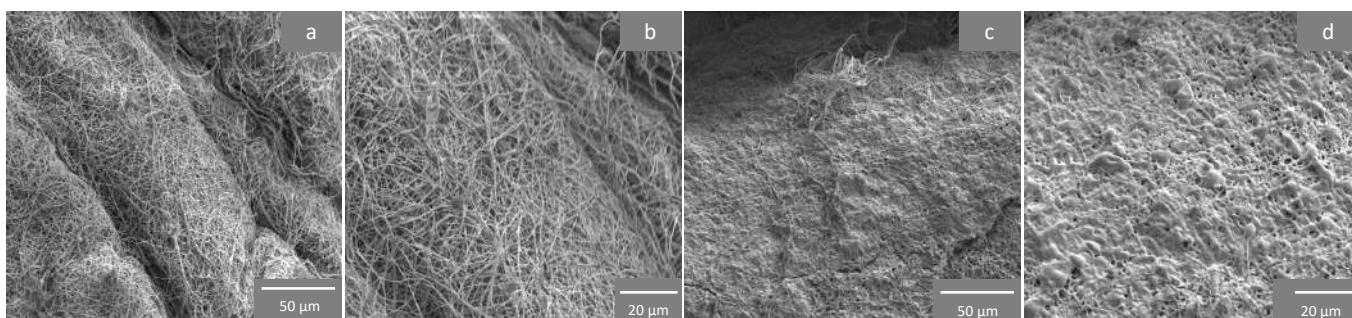


Figura 8: Estudo da densificação das membranas cujas CNCs foram integradas durante o processo de electrofiação. a) e b) Detalhes da superfície que ficou posicionada para baixo no interior do forno, de uma membrana submetida a 24 horas de tratamento térmico; c) e d) Detalhes da superfície que ficou posicionada para cima no interior do forno submetida a 24 horas de tratamento térmico.

Analisando a superfície que ficou posicionada para cima no interior do equipamento onde foi efetuado o tratamento térmico (maior exposição ao ar), confirma-se um domínio das regiões densas. Já analisando a superfície que ficou posicionada para baixo no equipamento onde foi efetuado o tratamento térmico (em contacto com a superfície do equipamento) comprova-se um domínio de regiões fibrosas. Assim, constata-se que a densificação observada nestas amostras não ocorre uniformemente durante o processo de tratamento térmico, começando a ocorrer na face em contacto com o ar em direção à face da membrana em contacto com a superfície forno. Pensa-se que este fenómeno poderá dever-se a um gradiente térmico existente ao longo da membrana quando esta se encontra no interior do forno onde ocorre o tratamento térmico.

3.2 Caracterização Macroscópica das Membranas

Nas figuras 9a a 9c encontram-se as imagens obtidas, com recurso a uma lupa binocular, das diferentes membranas produzidas ao longo deste trabalho em que foi impresso um padrão por *screenprinting*:

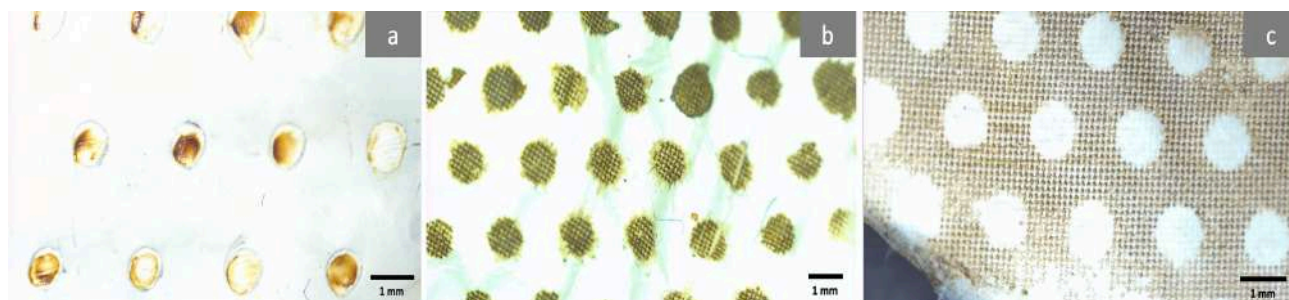


Figura 9: Observação à lupa dos padrões impressos por *screenprinting*. a) Padrão 1 após 20 minutos de tratamento térmico; b) Padrão 2 após 20 minutos de tratamento térmico; c) Padrão 3 após 20 minutos de tratamento térmico.

Nestas membranas, com padrão impresso através da técnica de *screenprinting*, realizaram-se medidas do padrão impresso para analisar a sua reprodutibilidade. Estes resultados constam na tabela 3:

Tabela 3 – Medição das dimensões reais dos parâmetros impressos por *screenprinting*.

Padrão	Diâmetro (μm)	Espaçamento (μm)
1	646 ± 39	1366 ± 47
2	1004 ± 87	972 ± 67
3	981 ± 52	998 ± 51

Após se efetuarem medições dos padrões impressos por *screenprinting* nas membranas e, comparando estes com as dimensões nominais dos padrões nas telas utilizadas (consultar subcapítulo 2.1.3), constata-se que o acetato plástico perfurado confere aos padrões uma reprodutibilidade mais fraca – uma diferença de -20% em relação ao valor médio para o diâmetro dos círculos e uma diferença de -9% em relação ao espaçamento médio entre estes.

Em termos de homogeneidade na distribuição de CNCs nas zonas onde estas devem estar presentes, pela figura 9a, é possível verificar que no padrão 1 os círculos de CNCs não apresentam uma coloração homogênea – uma indicação de que as CNCs não estão presentes nas mesmas quantidades ao longo de todo o padrão. Observa-se igualmente que, neste padrão, existem zonas no interior dos círculos de CNCs que se encontram brancas – um indicador da total ausência de CNCs em algumas regiões onde estas deveriam estar presentes. É esperado que a referida fraca homogeneidade de distribuição das CNCs ao longo das zonas onde estas deveriam estar presentes, afete negativamente a eficiência das membranas contendo este padrão impresso, durante o processo de separação. Conclui-se assim que a utilização de um acetato plástico perfurado não é uma alternativa viável à utilização de telas específicas para o processo de *screenprinting*.

Pela figura 9b e 9c observa-se que, nos padrões 2 e 3, as zonas que contêm CNCs apresentam um tom acastanhado uniforme – um indicador de que, nestas zonas, as CNCs se distribuíram de forma homogênea. Constata-se ainda que, nos padrões 2 e 3, obtiveram-se desvios menores em relação aos valores nominais dos padrões, comparativamente ao padrão 1. Para o padrão 2 obteve-se um desvio de +0,4% e -2,8% em relação ao valor médio do diâmetro dos círculos e do espaçamento entre estes, respetivamente e para o padrão 3 um desvio de -1,9% e de -0,2% em relação ao valor médio do diâmetro dos círculos e do espaçamento entre estes, respetivamente).

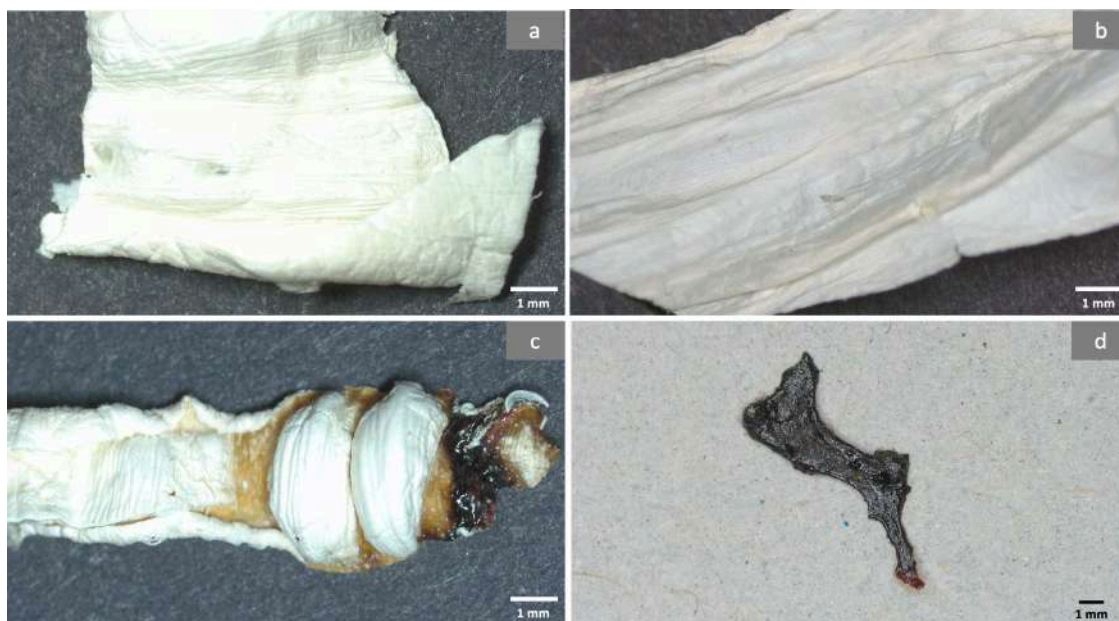


Figura 10: Análise à lupa das membranas em que as CNCs foram integradas durante o processo de eletrofiação. **a)** Detalhe de uma membrana submetida a 12 horas de tratamento térmico; **b)** Detalhe de uma membrana submetida a 18 horas de tratamento térmico; **c)** Detalhe de uma membrana submetida a 24 horas de tratamento térmico; **d)** Detalhe de uma membrana submetida a 48 horas de tratamento térmico.

Nas figuras 10a a 10d encontram-se as imagens, obtidas com recurso à mesma lupa, das diferentes membranas produzidas e em que se incorporaram as CNCs durante o processo de electrofiação:

Qualitativamente, constatou-se que as membranas submetidas a tratamentos térmicos de 12 e 18 horas (figuras 10a e 10b, respetivamente) eram flexíveis, com um comportamento idêntico às membranas produzidas exclusivamente a partir de AC.

Para a membrana submetida a 24 horas de tratamento térmico (figura 10c), constatou-se que a mesma é quebradiça e se desintegra com facilidade em pequenos fragmentos, mesmo quando manuseada com precaução. Em algumas regiões destas membranas, e tal como observável pela figura 10c, verificou-se a formação de protuberâncias, bem como a existência de algumas zonas parcialmente degradadas.

Para a membrana submetida a 48 horas de tratamento térmico, ocorreu uma degradação da mesma tendo, no final do tratamento térmico, ficando superficialmente queimada.

Devido à impossibilidade de manuseamento destas membranas após tratamentos térmicos mais prolongados (24 h e 48 h), apenas as membranas submetidas a tratamentos térmicos de 12 horas e de 18 horas foram consideradas nas caracterizações que requerem esforços mecânicos por parte das amostras.

De referir ainda que, após o tratamento térmico, a superfície de todas as membranas, independentemente do processo pelo qual se aplicaram as CNCs, ganhou, em algumas regiões ou em toda a sua extensão, um tom ligeiramente acastanhado (exceção feita ao tom negro ganho pelas membranas submetidas a 48 horas de tratamento térmico). Nas membranas em que as CNCs foram aplicadas através do processo de *screenprinting*, este tom é apenas denotado nas regiões onde as CNCs estão presentes, sendo que nas regiões constituídas exclusivamente por AC, o tom branco permaneceu mesmo após o tratamento térmico, tal como se pode observar nas imagens 9a a 9c. Nas membranas em que as CNCs foram integradas durante o processo de eletrofiação, a membrana adquiriu um tom ligeiramente acastanhado em toda a sua superfície, tal como se pode constatar através das imagens 10a a 10c.

3.3 Caracterização Química das Membranas

Para analisar quais as alterações, a nível químico, que se dão na superfície das membranas em consequência das reações químicas ocorridas durante o tratamento térmico aplicado, recorreu-se à técnica de XPS:

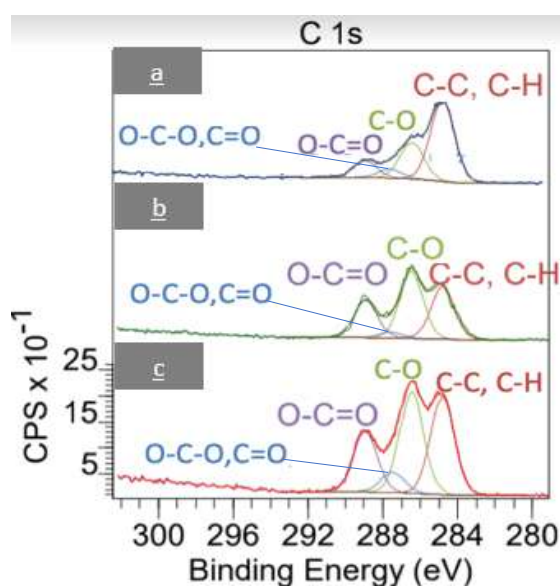


Figura 11 - Espectros de XPS para a orbital 1s de carbono. a) Espectro para uma membrana em que se integraram as CNCs durante o processo de eletrofiação, submetida a 48 horas de tratamento térmico; b) Espectro para uma membrana em que se integraram as CNCs durante o processo de eletrofiação, submetida a 18 horas de tratamento térmico; c) Espectro para uma membrana em que se integraram as CNCs durante o processo de eletrofiação, não submetida a tratamento térmico.

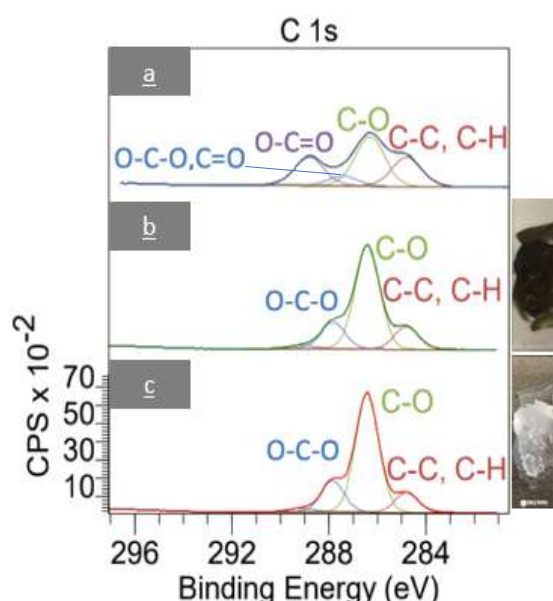


Figura 12 - Espectros de XPS para a orbital 1s de carbono. a) Espectro para uma membrana exclusivamente constituída por acetato de celulose; b) Espectro para CNCs barradas num substrato de vidro e submetidas a um tratamento térmico de 20 minutos; c) Espectro para CNCs barradas num substrato de vidro, não submetidas a qualquer tratamento térmico.

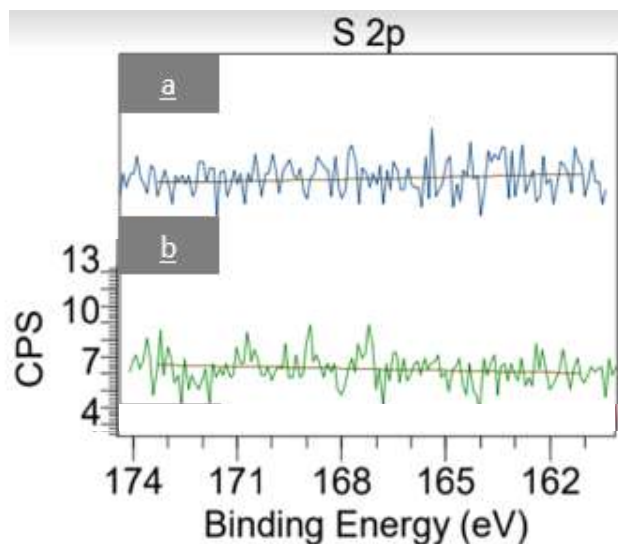


Figura 13: Espectros de XPS para a orbital 2p de enxofre. a) Espectro de uma membrana em que se integraram as CNCs durante o processo de electrofiação, submetida a 48 horas de tratamento térmico; b) Espectro para uma membrana em que se integraram as CNCs durante o processo de eletrofiação, submetida a 12 horas de tratamento térmico.

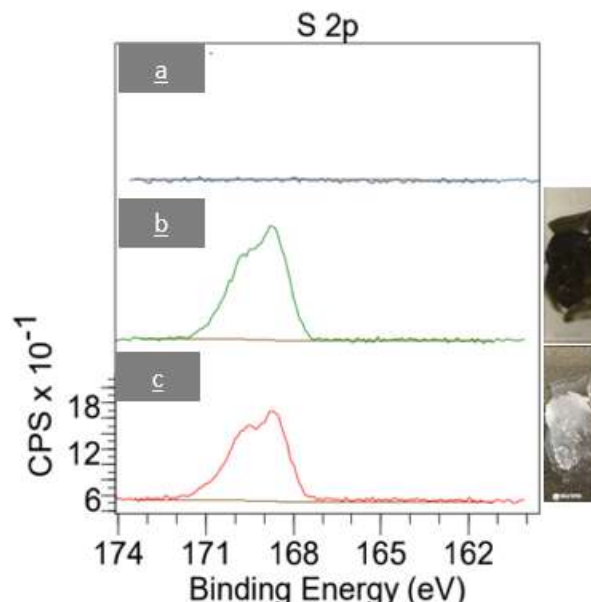


Figura 14: Espectros de XPS para a orbital 2p de enxofre. a) Espectro de uma membrana exclusivamente constituída por acetato de celulose; b) Espectro para a orbital 2p de enxofre de CNCs barradas num substrato de vidro e submetidas a um tratamento térmico de 20 minutos; c) Espectro para a orbital 2p de enxofre barradas num substrato de vidro, não submetidas a qualquer tratamento térmico.

Uma das primeiras conclusões que é possível retirar relacionada com a cor acastanhada apresentada pelas membranas após o tratamento térmico, prende-se com o facto de nas membranas em que se recorreu à técnica de *screenprinting*, as zonas sem padrão e constituídas exclusivamente por AC permaneceram brancas. Assim, a cor acastanhada após tratamento térmico parece não se ficar a dever, para as temperaturas estudadas, à degradação da cadeia celulósica.

As CNCs aplicadas sobre o substrato de vidro e submetidas ao tratamento térmico também ficaram negras (figura 12b e 14b). Uma vez que não se dá qualquer reação entre as CNCs e a sílica presente no vidro, parece que a coloração acastanhada, após tratamento térmico, não se fica a dever a uma reação entre as CNCs e o substrato.

Nos espectros da figura 13 não existem picos bem definidos. Isto parece indicar que a maioria do enxofre reagiu com o AC da membrana no decorrer do tratamento térmico. Os grupos sulfato das CNCs, provenientes do seu processo de produção (consultar reação na figura 20, em anexo), reagem com o AC formando um composto de enxofre que se liberta [47]. Já nos espectros da figura 14b e 14c, referente às CNCs barradas num substrato de vidro, têm-se picos bem definidos devido ao facto do enxofre continuar presente, uma vez que as CNCs não reagem com o substrato. Como no caso referente ao espectro da figura 14b, as CNCs continuaram a apresentar uma cor negra, após tratamento térmico, os resultados acima parecem indicar que esta coloração não se fica a dever a nenhuma reação que envolva a libertação de enxofre.

Como para as CNCs barradas no substrato de vidro se tem, antes e após tratamento térmico, que os espectros do carbono e enxofre são semelhantes (figuras 12b e 12c, 14b e 14c), isto parece indicar que a cor acastanhada das membranas após tratamento térmico se fica a dever a um rearranjo das cadeias, sem perda de átomos (espectros semelhantes). Com o aumento da temperatura durante o tratamento térmico, aumenta o número de ligações que se dá entre os grupos

laterais das CNCs, o que faz com que a distância entre duas ligações consecutivas vá diminuindo [47]. Este decréscimo da distância média entre ligações consecutivas, parece ser equivalente a um decréscimo da massa molecular média dos polímeros que é normalmente associada ao aparecimento de uma cor acastanhada na amostra [48]. Um fenómeno semelhante a este, promovido pelo aumento de temperatura e em que se promovem ligações entre os grupos laterais das CNCs e do AC das membranas, parece ser igualmente responsável pela densificação registada nas membranas em que as CNCs foram integradas durante o processo de electrofiação (fig. 7a a 7h), uma vez que, após tratamento térmico, estas membranas também apresentaram um tom acastanhado, além de apresentarem um aspeto quebradiço, característico da ocorrência destes fenómenos [49].

No caso das membranas em que as CNCs foram integradas durante o processo de electrofiação e submetidas a 48 horas de tratamento térmico, os dados de XPS (figura 11a) indicam que, não obstante destas apresentarem uma tonalidade negra em toda a sua superfície (figura 10d), não ocorreu uma degradação total (carbonização) da membrana, uma vez que o espectro de XPS ainda apresenta várias ligações com outros elementos para além do carbono.

3.4 Caracterização do Comportamento Mecânico

Para que a utilização destas membranas seja eficaz em processos de separação de emulsões água/óleo, estas precisam de ser capazes de suportar esforços mecânicos inerentes à passagem da água através da sua estrutura porosa, além de ser desejável que apresentem igualmente uma resistência ao manuseamento elevada. Para a obtenção dos parâmetros que permitem caracterizar mecanicamente estas estruturas, foram realizados ensaios de tração.

Para as membranas em que foi impresso um padrão através da técnica de *screenprinting*, para testar a influência de cada padrão no comportamento mecânico das membranas, foram tracionadas membranas contendo cada um dos padrões impressos. Uma membrana de AC submetida a 20 minutos de tratamento térmico a 160°C e uma outra não submetida a qualquer tratamento térmico foram igualmente tracionadas.

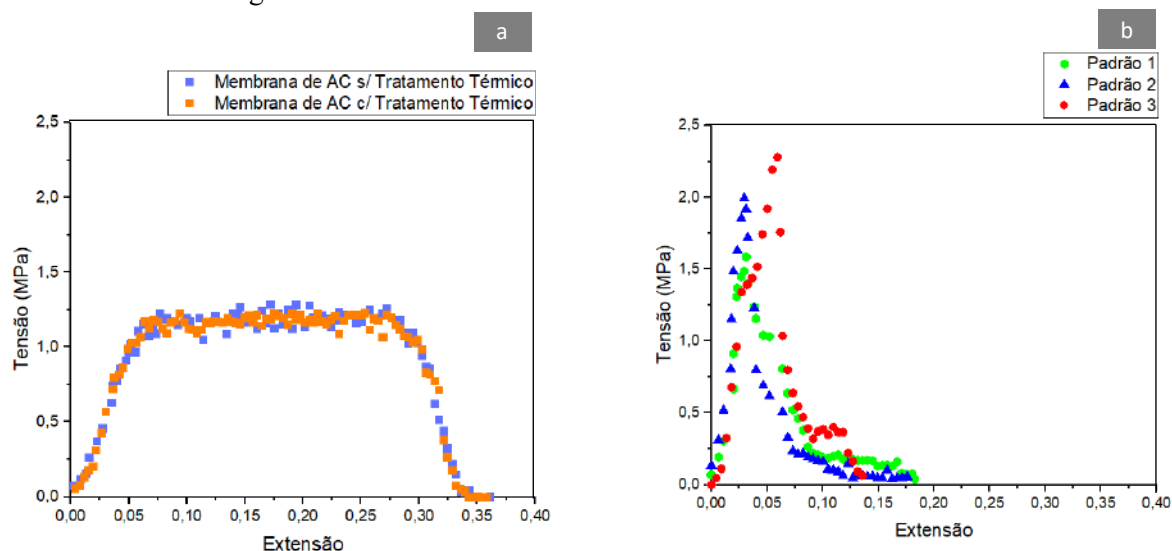


Figura 15 - Curvas de tração. a) Membranas constituídas exclusivamente por acetato de celulose antes e após tratamento térmico de 20 minutos a 160 °C; b) Membranas com os diferentes padrões impressos por *screenprinting*, após tratamento térmico de 20 minutos a 160 °C.

Os dados foram inicialmente extraídos do equipamento de tração sob a forma de força-variação do comprimento da amostra e posteriormente convertidos para a forma tensão-extensão.

Para a membrana de AC sem qualquer padrão impresso e não submetida a tratamento térmico, obteve-se um módulo de Young de $31,7 \pm 2,2$ MPa, uma tensão de cedência de $894,1 \pm 59,0$ KPa, uma tensão máxima de $1,3 \pm 0,3$ MPa e a extensão máxima de $0,361 \pm 0,057$.

Para a membrana sem qualquer padrão impresso e submetida a tratamento térmico, obteve-se um módulo de Young de $30,8 \pm 2,8$ MPa (diminuição de $\approx 3\%$ relativamente à membrana de AC sem tratamento térmico), uma tensão de cedência de $862,8 \pm 72,0$ KPa (diminuição de $\approx 4\%$ relativamente à membrana de AC sem tratamento térmico), uma tensão máxima de $1,2 \pm 0,2$ MPa (diminuição de $\approx 8\%$ relativamente à membrana de AC sem tratamento térmico) e uma extensão máxima de $0,357 \pm 0,043$ (diminuição de $\approx 1\%$ relativamente à membrana de AC sem tratamento térmico). Constata-se assim que o tratamento térmico tem uma influência reduzida no comportamento mecânico das membranas de AC, sendo que ambas as curvas, antes e após tratamento térmico, são semelhantes e praticamente sobreponíveis. A fraca influência do tratamento térmico no comportamento mecânico destas membranas fica a dever-se ao facto deste ter decorrido à temperatura de 160°C , sendo que as fibras de AC depositadas por electrofiação fundem apenas a temperaturas superiores a 224°C [50].

Para a membrana com o padrão 1 impresso obteve-se um módulo de Young de $35,8 \pm 3,8$ MPa (um aumento de $\approx 13\%$ relativamente à membrana com ausência de padrão), uma tensão de cedência de $912,5 \pm 75,8$ KPa (aumento de $\approx 6\%$ relativamente à membrana com ausência de padrão), uma tensão máxima de $1,6 \pm \text{MPa}$ (aumento de $\approx 32\%$ relativamente à membrana com ausência de padrão) e uma extensão máxima de $0,183 \pm 0,019$ (uma diminuição de $\approx 51\%$ em relação à membrana com ausência de padrão).

Para a membrana com o padrão 2 impresso obteve-se um módulo de Young de $44,3 \pm 3,7$ MPa (um aumento de $\approx 44\%$ e de $\approx 24\%$ relativamente à membrana com ausência de padrão e à membrana com o padrão 1 impresso, respetivamente), uma tensão de cedência de $1,2 \pm 0,2$ MPa (aumento de $\approx 34\%$ e de $\approx 26\%$ relativamente à membrana com ausência de padrão e à membrana com o padrão 1 impresso, respetivamente), uma tensão máxima de $1,9 \pm 0,3$ MPa (aumento de $\approx 62\%$ e $\approx 19\%$ relativamente à membrana com ausência de padrão e à membrana com o padrão 1 impresso, respetivamente) e uma extensão máxima de $0,176 \pm 0,011$ (uma diminuição de $\approx 51\%$ e de $\approx 4\%$ em relação à membrana com ausência de padrão e à membrana com o padrão 1 impresso, respetivamente).

Para a membrana com o padrão 3 impresso obteve-se um módulo de Young de $62,9 \pm 5,2$ MPa (um aumento de $\approx 108\%$, de $\approx 75\%$ e de $\approx 42\%$ relativamente à membrana com ausência de padrão, à membrana com o padrão 1 e à membrana com 2 impressos, respetivamente), uma tensão de cedência de $1,4 \pm 0,2$ MPa (um aumento de $\approx 61\%$, de $\approx 52\%$ e de $\approx 21\%$ relativamente à membrana com ausência de padrão, à membrana com o padrão 1 e à membrana com 2 impressos, respetivamente), uma tensão máxima de $2,3 \pm 0,3$ MPa (um aumento de $\approx 85\%$, de $\approx 44\%$ e de $\approx 14\%$ relativamente à membrana com ausência de padrão, à membrana com o padrão 1 e à membrana com 2 impressos, respetivamente) e uma extensão máxima de $0,136 \pm 0,009$ (uma diminuição de $\approx 62\%$, de $\approx 26\%$ e de $\approx 23\%$ relativamente à membrana com ausência de padrão, à membrana com o padrão 1 e à membrana com 2 impressos, respetivamente).

Ao cobrir a superfície de uma membrana com CNCs, ir-se-ão criar regiões de coesão onde as fibras de AC se vão unir entre si, perdendo-se assim, nessas zonas, a estrutura porosa característica destas membranas, tal como comprovado pelas observações ao MEV (figuras 6b e 6c). Estes pontos de coesão funcionam como pontos de reticulação de grandes dimensões, fazendo com que as fibras deixem de estar livres para se movimentarem livremente. Com o aumento destas regiões de coesão, e consequente perda da estrutura porosa nessas mesmas regiões, aumenta igualmente a rigidez das membranas. As zonas onde existem estas regiões de coesão aumentam com o aumento da área das membranas coberta por CNCs, justificação pela qual, o módulo de Young, a tensão de cedência e a tensão máxima aumentam com o aumento da área coberta por CNCs. Por outro lado, o aumento da rigidez das membranas provoca um decréscimo da extensão máxima que estas conseguem atingir antes de fraturar, justificação pela qual a extensão máxima das membranas decresce com o aumento da superfície da membrana coberta por CNCs.

As membranas em que as CNCs foram integradas durante o processo de eletrofiação foram igualmente submetidas a ensaios de tração para determinação dos parâmetros que caracterizam o seu comportamento mecânico. Tal como mencionado no subcapítulo 3.2, foram apenas consideradas membranas submetidas a 12 h e a 18 h de tratamento térmico. As condições em que decorreram os ensaios de tração e o modo como os dados foram extraídos do equipamento de tração são em tudo idênticos aos já mencionados. As curvas de tração para estas membranas encontram-se na figura 16:

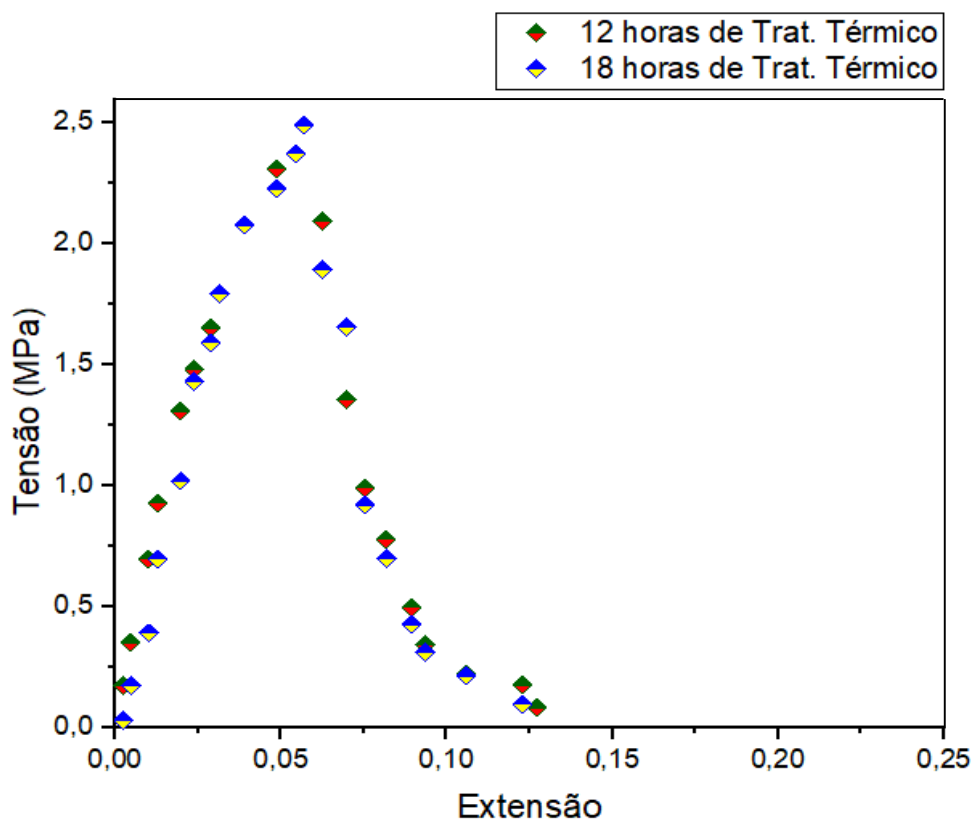


Figura 16 - Curvas de tração para as membranas em que se incorporaram CNCs durante o processo de electrofiação e submetidas a 12 horas e 18 horas de tratamento térmico a 160 °C.

Para a membrana deste tipo submetida a 12 horas de tratamento térmico, obteve-se um módulo de Young de $72,7 \pm 8,0$ MPa, uma tensão de cedência de $1,3 \pm 0,3$ MPa, uma tensão máxima de $2,3 \pm 0,5$ MPa e a extensão máxima de $0,127 \pm 0,010$.

Para a membrana submetida a 18 horas de tratamento térmico, obteve-se um módulo de Young de $88,1 \pm 9,1$ MPa (um aumento de $\approx 21\%$ relativamente à membrana com 12 horas de tratamento térmico), uma tensão de cedência de $1,4 \pm 0,2$ MPa (aumento de $\approx 9\%$ relativamente à membrana com 12 horas de tratamento térmico), uma tensão máxima de $2,5 \pm 0,7$ MPa (aumento de $\approx 8\%$ relativamente à membrana com ausência de padrão) e uma extensão máxima de $0,121 \pm 0,006$ (uma diminuição de $\approx 6\%$ em relação à membrana com ausência de padrão).

De acordo com os dados obtidos por MEV, concluíra-se que com o aumento da duração do tratamento térmico a que as membranas foram submetidas, provocava-se igualmente um aumento da densificação das suas estruturas. O aumento desta densificação provoca um aumento da rigidez das membranas, justificação pela qual o módulo de Young, a tensão de cedência e a tensão máxima aumentam com o aumento da duração do

tratamento térmico. Analogamente, uma densificação mais acentuada das membranas provoca uma diminuição da extensão máxima que estas conseguem atingir, pelo que a extensão máxima diminui com o aumentar da duração do tratamento térmico.

Comparativamente às membranas com padrão impresso por *screenprinting*, e tal como comprovado pelos resultados obtidos pela observação ao MEV, estas membranas apresentam uma densificação muito maior o que, conseqüentemente, provoca uma rigidez superior das suas estruturas. Por este motivo, os valores do módulo de Young, da tensão de cedência e da tensão máxima são superiores aos das membranas com padrão impresso por *screenprinting*, sendo que, pelo mesmo motivo, a extensão máxima apresentada por estas membranas é inferior.

3.5 Caracterização da Molhabilidade das Membranas

Por “molhabilidade” entende-se a propriedade das superfícies relacionada com a resistência que estas oferecem a um líquido para este se espalhar, ou não, sobre si.

Pretendendo-se que as gotículas de óleo, presentes na emulsão água-óleo, fiquem retidas na superfície das membranas em que estão presentes as CNCs queimadas impressas por *screenprinting*, importa aferir qual o nível de oleofilia que estas regiões apresentam quando submersas em água.

Existem vários métodos para caracterizar a molhabilidade de uma superfície, nomeadamente o método do capilar, método de Wihelmy, método de gota com ângulo de inclinação, captura de bolha de ar, método da gota pendente e o método sésil [51], [52]. Durante a realização deste trabalho, recorreu-se ao último método referido devido à sua rapidez de execução e simplicidade.

Para as membranas com padrão impresso através de *screenprinting*, o ângulo de contacto medido foi de 149,3° (figura 22, em anexo). Apesar do ângulo de contacto, por ser superior a 90°, indicar que, teoricamente, as CNCs submersas em água têm um carácter oleofóbico, constatou-se que as gotículas de óleo aderem a estas zonas. Uma vez que o óleo tem uma elevada tensão superficial quando submerso em água, e do ponto de vista energético tende a minimizar a área de contacto com a água, este assume uma forma esférica que é predominante em relação à oleofilia apresentada pelas CNCs – neste caso o ângulo de contacto depende mais da tensão superficial do óleo submerso em água do que do carácter oleofílico das zonas cobertas com CNCs.

Para as membranas em que as CNCs foram incorporadas durante o processo de electrofiação e submetida a 18 horas de tratamento térmico, verificou-se que a gotícula de óleo era repelida pela superfície da membrana, não sendo, por este motivo, possível proceder-se à medição do ângulo de contacto (figura 17). A membrana em que as CNCs

foram incorporadas durante o processo de eletrofiação e submetida a 12 horas de tratamento térmico, apresentou um comportamento em tudo idêntico a este.

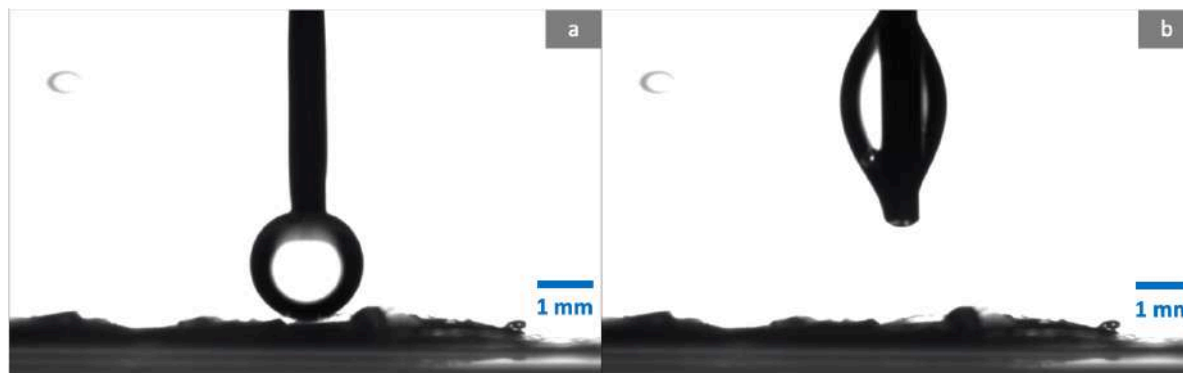


Figura 17 - Ensaio de molhabilidade para a membrana em que se incorporaram CNCs durante o processo de eletrofiação e submetida a 18 horas de tratamento térmico. a) Instante imediatamente anterior ao contacto entre a gota de óleo e a membrana; b) Instante imediatamente após o contacto entre a gota de óleo e a membrana. Ensaio efetuado com a membrana submersa em água

3.6 Ensaios de Resistência em Água

As membranas, produzidas por ambas as abordagens, foram submersas em água durante 48 h para avaliar a sua resistência em ambientes aquáticos assim como a aderência das nanopartículas, tal como referido no subcapítulo 2.2.6.

Quer no caso em que se aplicaram as CNCs através da técnica de *screenprinting* (figura 18a), quer no caso em que se aplicaram as CNCs durante o processo de eletrofiação (figura 18b e 18c), não foram observadas quaisquer fraturas ou desfragmentações das membranas, mesmo após 48 horas sob agitação magnética. Para o primeiro tipo de membranas (figura 18a), registou-se que a aderência do padrão impresso se manteve intacta após 48 horas sob agitação magnética.

Confirma-se assim a capacidade destas membranas, independentemente da abordagem adotada para a integração das CNCs, para utilizações em ambiente aquático.



Figura 18 - Resultados dos ensaios de resistência em água das membranas. a1) Membrana com padrão impresso por *screenprinting* antes do ensaio; a2) Membrana com padrão impresso por *screenprinting* após 24 horas de agitação magnética; a3) Membrana com padrão impresso por *screenprinting* após 48 horas de agitação magnética; b1) Membrana em que as CNCs foram integradas na estrutura durante o processo de electrofiação, sujeita a 12 horas de tratamento térmico, antes do ensaio; b2) Membrana em que as CNCs foram integradas na estrutura durante o processo de electrofiação, sujeita a 12 horas de tratamento térmico, após 24 horas sob agitação magnética; b3) Membrana em que as CNCs foram integradas na estrutura durante o processo de electrofiação, sujeita a 12 horas de tratamento térmico, após 48 horas sob agitação magnética; c1) Membrana em que as CNCs foram integradas na estrutura durante o processo de electrofiação, sujeita a 18 horas de tratamento térmico, antes do ensaio; c2) Membrana em que as CNCs foram integradas na estrutura durante o processo de electrofiação, sujeita a 18 horas de tratamento térmico, após 24 horas sob agitação magnética; c3) Membrana em que as CNCs foram integradas na estrutura durante o processo de electrofiação, sujeita a 18 horas de tratamento térmico, após 48 horas sob agitação magnética.

3.7 Caracterização da Eficiência de Separação de uma Emulsão Água-Óleo

Com a determinação das propriedades de molhabilidade das membranas produzidas e com a respeitável apetência apresentada pelas mesmas quando sujeitas a testes de resistência em água, procederam-se aos testes de eficiência de separação de emulsões água-óleo. Na figura 19 encontra-se o esquema de montagem utilizado para estudar a eficiência destas membranas no processo de separação:

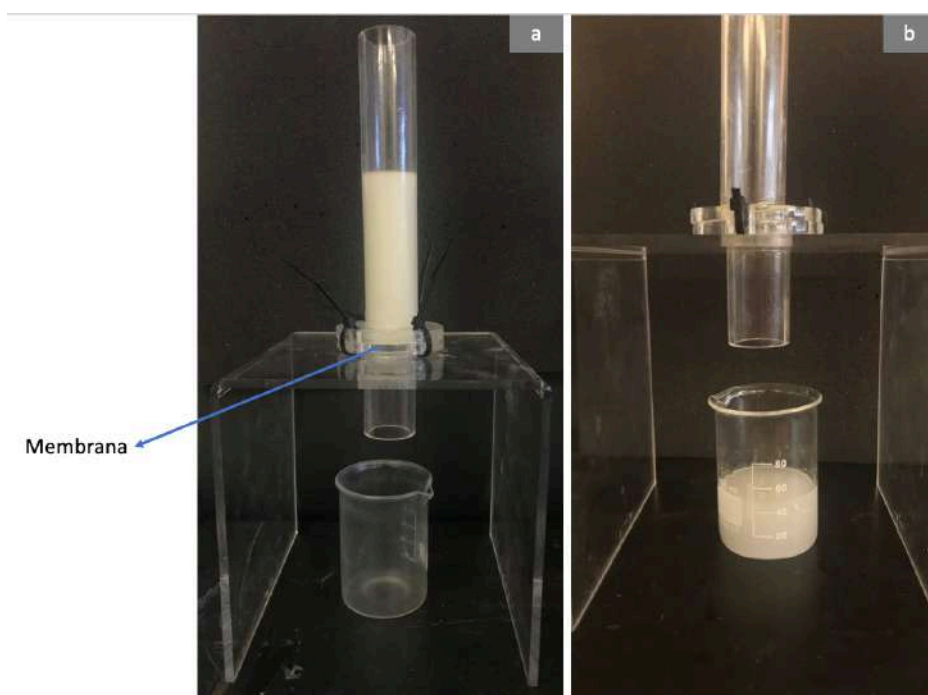


Figura 19 - Esquema de montagem utilizado para caracterização da eficiência de separação de uma emulsão água/óleo por parte das membranas. a) Instante anterior à passagem da emulsão através da membrana; b) Instante posterior à passagem da emulsão através da membrana.

Aquando da preparação da emulsão, o volume de óleo usado para preparar a mesma foi pesado (205 mg de óleo em 50 ml de água *millipore*). Após se proceder à passagem da emulsão através das membranas, o copo de recolha foi colocado numa estufa a 60°C durante 96 horas sendo que, após a evaporação total da água, o volume remanescente de óleo voltou a ser pesado. A eficiência de separação das membranas (E_m), em percentagem, foi quantificada utilizando a equação (1):

$$E_m = \left(1 - \frac{C_f}{C_o}\right) \times 100\% \quad (1)$$

onde C_f representa a massa de óleo após filtragem e C_o a massa de óleo da emulsão antes da filtragem.

Para avaliar se o empacotamento de várias membranas, com os padrões destas desalinhados entre si, influencia a eficiência de separação, foram igualmente realizados ensaios em que a emulsão água-óleo atravessou 2 e 4 membranas, empacotadas e com o mesmo padrão. Os valores das eficiências de separação das membranas com padrão impresso por *screnprinting* constam na tabela 4:

Tabela 4 - Eficiência de separação das membranas com padrão impresso por *screenprinting* de uma emulsão água-óleo.

Padrão	Eficiência 1 membrana (%)	Eficiência 2 membranas (%)	Eficiência 4 membranas (%)
1	7,35 ± 0,97	11,07 ± 0,63	18,34 ± 0,50
2	12,20 ± 2,26	17,94 ± 0,76	22,42 ± 0,40
3	17,92 ± 1,89	20,11 ± 1,06	28,04 ± 1,01

Relativamente às membranas com padrão impresso por *screenprinting*, as membranas com o padrão 3 apresentaram a maior eficiência média de separação, seguido do padrão 2 e, por fim, do padrão 1. Os resultados parecem indicar que, desde que sejam preservadas algumas regiões porosas nestas membranas, as eficiências de separação são tanto maiores quanto maior for a percentagem de superfície coberta pelo padrão de CNCs.

Os valores das eficiências de separação das membranas cujas CNCs foram incorporadas durante o processo de electrofiação constam na tabela 5:

Tabela 5 - Eficiência de separação das membranas com as CNCs integradas durante o processo de electrofiação de uma emulsão água-óleo.

Duração Tratamento Térmico	Eficiência 1 membrana (%)	Eficiência 2 membranas (%)	Eficiência 4 membranas (%)
12 horas	74,06 ± 2,41	80,81 ± 1,29	93,77 ± 1,37
18 horas	82,22 ± 1,79	87,11 ± 1,09	93,89 ± 1,14

Para as membranas com as CNCs incorporadas durante o processo de electrofiação, obtiveram-se eficiências médias superiores comparativamente às eficiências médias das membranas com padrão impresso por *screenprinting*. Assim, em termos de eficiências globais, a incorporação de CNCs durante o processo de electrofiação, promove um aumento da eficiência global de recolha de óleo.

Os resultados obtidos indicam que, para os métodos de produção estudados, as membranas que apresentem oleofobia são mais eficientes na recolha global de gotículas de óleo em relação a membranas que apresentem oleofília.

Com recurso ao MOP, realizou-se igualmente um estudo do diâmetro das gotículas de óleo presentes na emulsão antes e após o processo de separação por parte das membranas sem empacotamento (figuras 25 a 29, em anexo). Antes do processo de filtração, o diâmetro médio das gotículas de óleo da emulsão encontrava-se entre os 5 μm e os 20 μm (figura 24, em anexo). Para todas as membranas estudadas, após o processo de separação, registou-se um decréscimo do diâmetro médio das gotículas de óleo para a gama compreendida entre os 1 μm e os 9 μm . Assim, confirma-se a capacidade destas membranas capturarem microgotículas de óleo, independentemente do método de integração das CNCs na sua estrutura.

Na literatura, são reportados métodos baseados em membranas para separação de misturas água/óleo cujas eficiências ultrapassam os 95%. Muitos dos métodos reportados são, no entanto, baseados em polímeros sintéticos mais dispendiosos (como é, por exemplo, o caso do PVDF), para além de não ser reportado a capacidade destas membranas capturarem, especificamente, gotículas na ordem dos micrómetros [53]–[56].

As membranas produzidas no decorrer deste trabalho, embora apresentem eficiências mais baixas do que as reportadas na literatura, conseguem captar microgotas de óleo, além de serem baseadas exclusivamente em celulose - um polímero biocompatível, biodegradável e abundante no planeta [37]. De salientar ainda que, incorporando as CNCs nas membranas durante o processo de electrofiação, submetendo as mesmas a tratamento térmico e empacotando até 4 destas mesmas membranas durante o processo de separação, se consegue obter um dispositivo com uma eficiência de separação semelhante às reportadas na literatura, com capacidade de recolher igualmente microgotas de óleo e mantendo-se a biocompatibilidade oferecida pela celulose.

4

4. Conclusões e Perspetivas Futuras

Foram estudadas duas abordagens para integração de CNCs em membranas de AC para separação de emulsões água/óleo – impressão de um padrão superficial de CNCs recorrendo à técnica de *screenprinting* e integração das CNCs diretamente na solução utilizada para produção das membranas por electrofiação - sendo que na segunda abordagem se conseguiram obter eficiências de separação próximas de outros métodos reportados na literatura [53]–[56]. Recorrendo à observação por MOP e por MEV verificou-se que a adição das CNCs à solução utilizada no processo de electrofiação não interfere na morfologia das fibras obtidas, nem tem uma influência significativa no seu diâmetro.

De acordo com a literatura [57], existe a possibilidade de transpor o processo de fabrico de membranas por electrofiação da escala laboratorial para a escala industrial. Assim, estas membranas constituem-se como uma potencial alternativa aos atuais métodos de recolha de óleo que, por recorrerem a princípios de funcionamento mais complexos ou por usarem polímeros sintéticos mais dispendiosos, apresentam um custo superior às membranas compósitas constituídas exclusivamente por celulose que foram produzidas no decurso deste trabalho. As membranas produzidas apresentam ainda a capacidade de recolherem gotículas de óleo com diâmetros na ordem dos micrómetros cujos métodos atuais são incapazes de recolher [5]–[7]. A utilização de um único material biodegradável, biocompatível e facilmente reciclável, como a celulose, evita ainda que se introduzam no meio ambiente polímeros sintéticos, não presentes naturalmente na natureza, a que outros métodos de separação recorrem [37], [53]–[56].

Em termos de perspetivas futuras, poderá ser interessante analisar-se a viabilidade de reutilização destas membranas, analisando a sua capacidade de separar uma mesma

emulsão múltiplas vezes, bem como analisar se a eficiência de recolha varia com a utilização de outros tipos de óleo. Uma análise mais pormenorizada dos fenómenos químicos responsáveis pelo aumento da densificação das membranas em que as CNCs foram integradas durante o processo de electrofiação, com o aumento da duração do tratamento térmico, fica também por realizar. Por fim, o método de limpeza/reciclagem destas membranas, após a sua utilização, necessita igualmente de ser estudado em detalhe para assegurar a sustentabilidade destas ao longo de todo o seu ciclo de vida.

Anexos

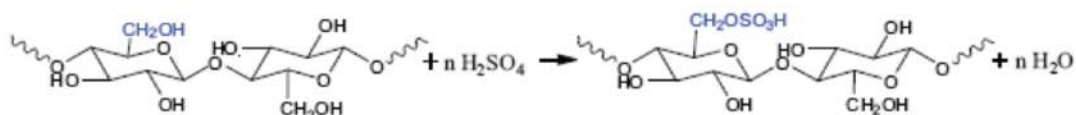


Figura 20: Reação química que ocorre durante o processo de hidrólise ácida pelo qual se produzem as CNCs (retirado de [58]).

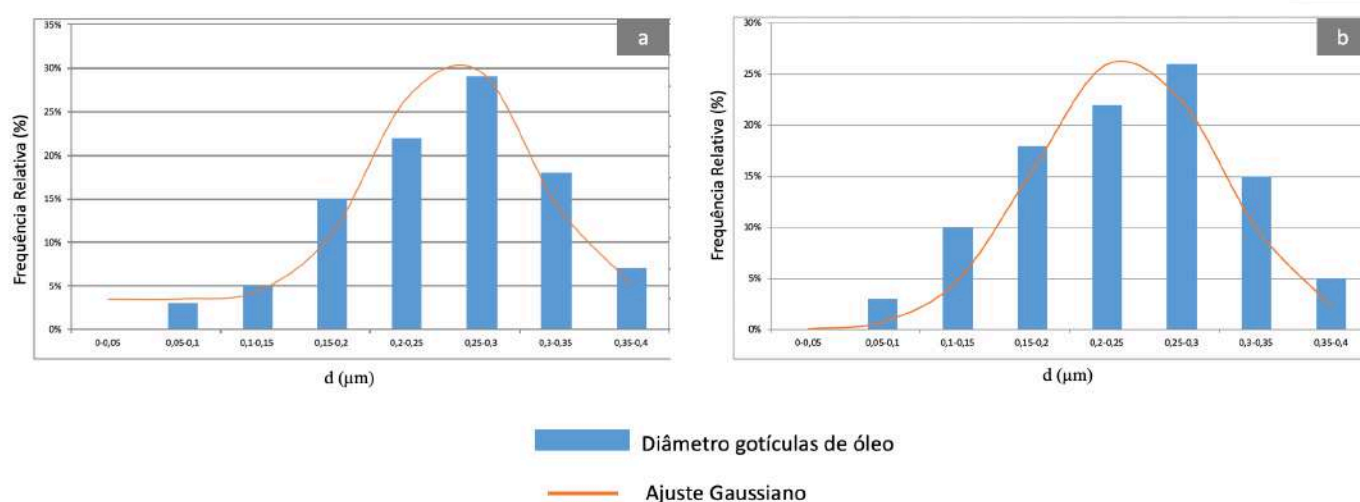


Figura 21: Histogramas com a distribuição do diâmetro das fibras das membranas antes de tratamento térmico. a) Fibras exclusivamente constituída por acetato de celulose; b) Fibras das membranas às quais se adicionaram as CNCs à solução utilizada na electrofiação

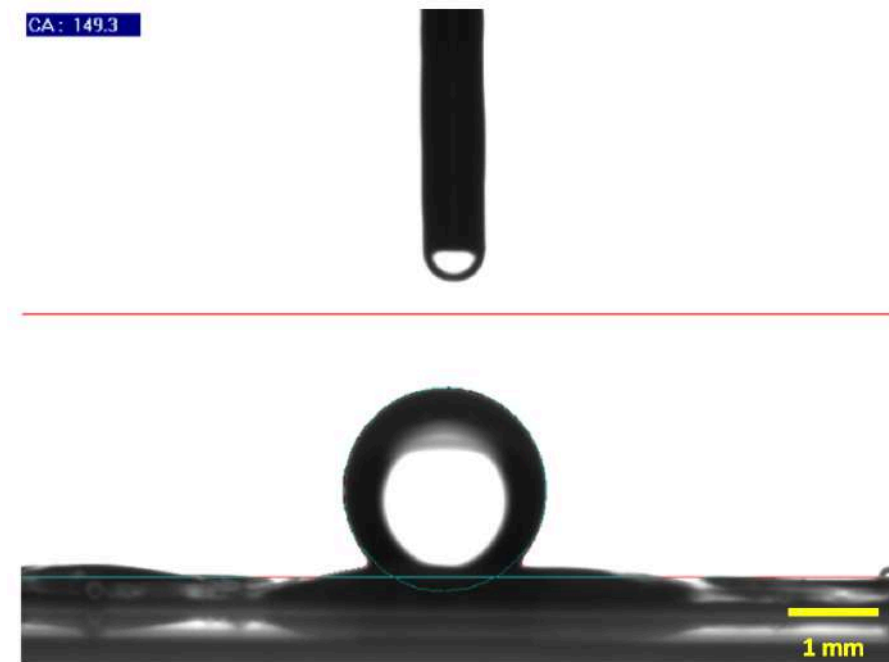


Figura 22: Medição do ângulo de contacto de uma gotícula de óleo numa zona de uma membrana com padrão de CNCs impresso. Medição efetuada com a membrana submersa em água.

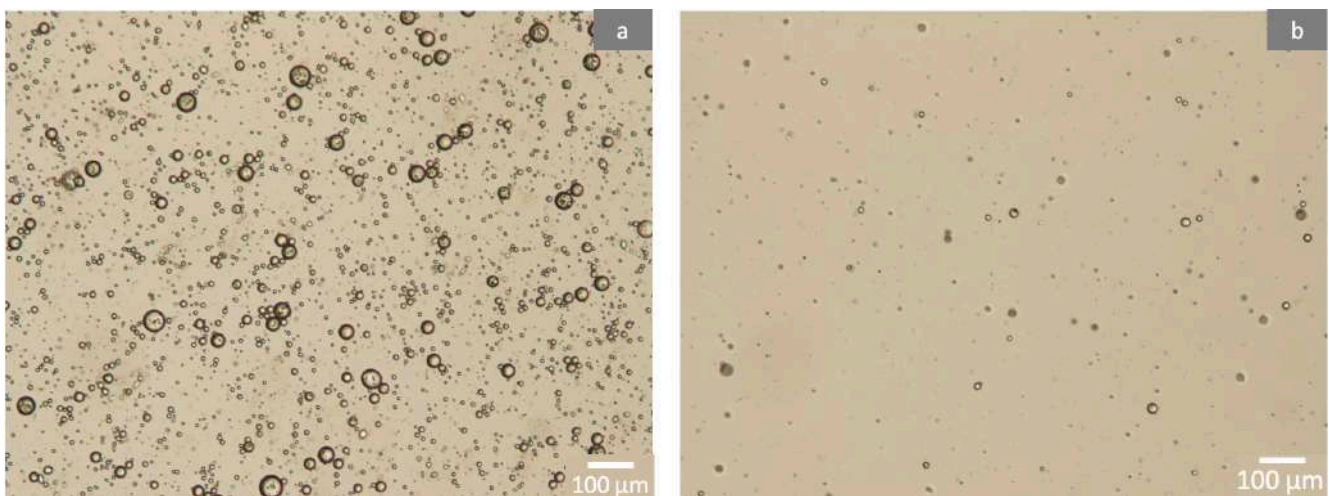


Figura 23: Gotículas de óleo presentes na emulsão preparada. a) Fotografia da emulsão água/óleo antes do processo de separação; b) Fotografia da emulsão água/óleo após o processo de separação realizado por uma membrana onde as CNCs foram integradas durante o processo de electrofiação e submetida a 12 horas de tratamento térmico.

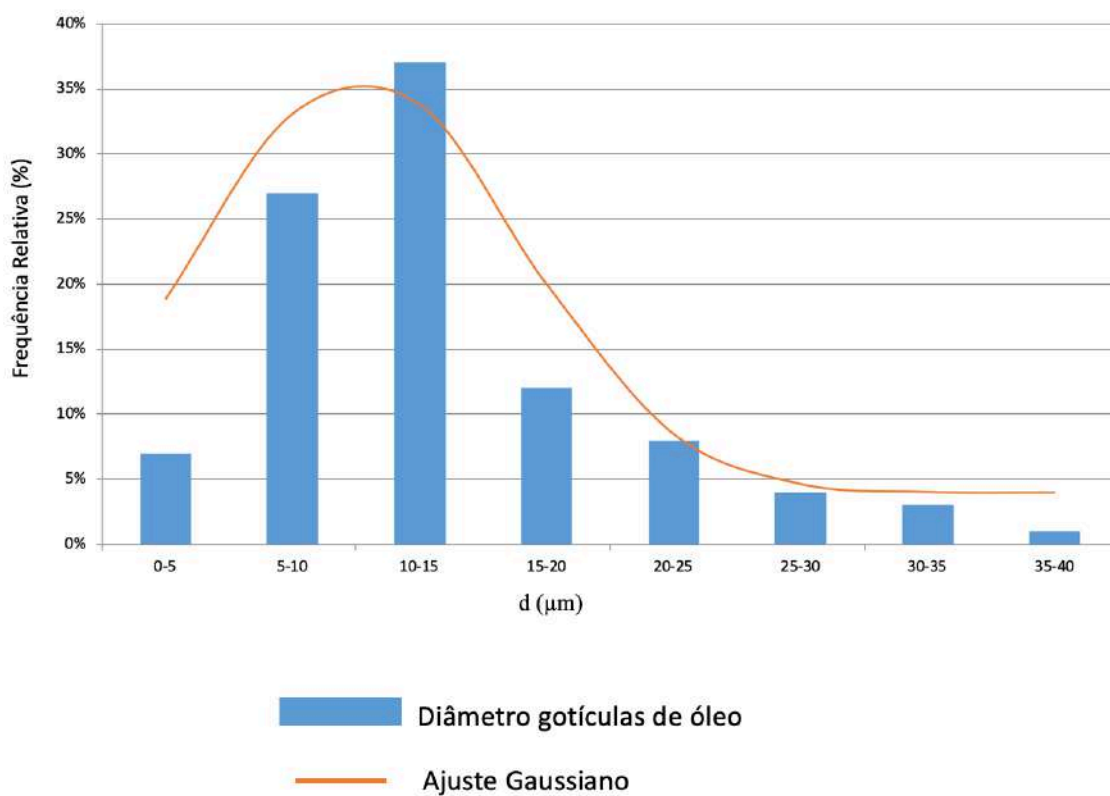


Figura 24: Histograma com a distribuição do diâmetro das gotículas de óleo da emulsão água/óleo antes do processo de separação.

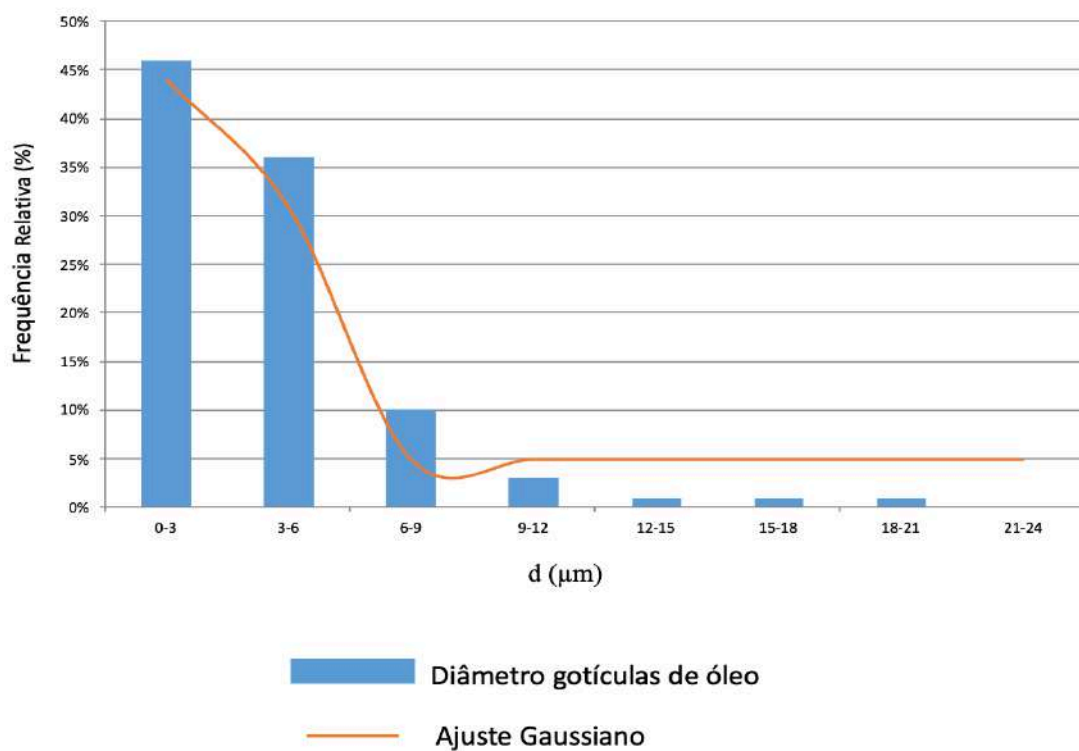


Figura 25: Histograma com a distribuição do diâmetro das gotículas de óleo da emulsão água/óleo após o processo de separação com recurso a uma membrana com o padrão 1 impresso.

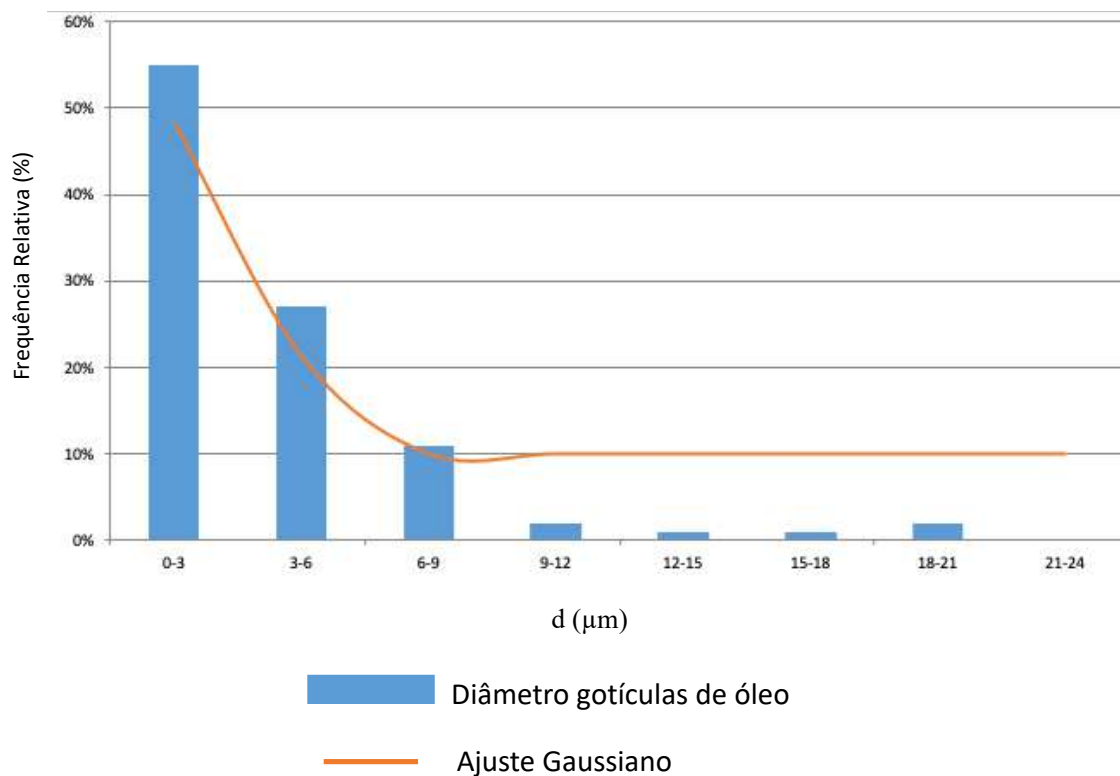


Figura 24: Histograma com a distribuição do diâmetro das gotículas de óleo da emulsão água/óleo após o processo de separação com recurso a uma membrana com o padrão 2 impresso.

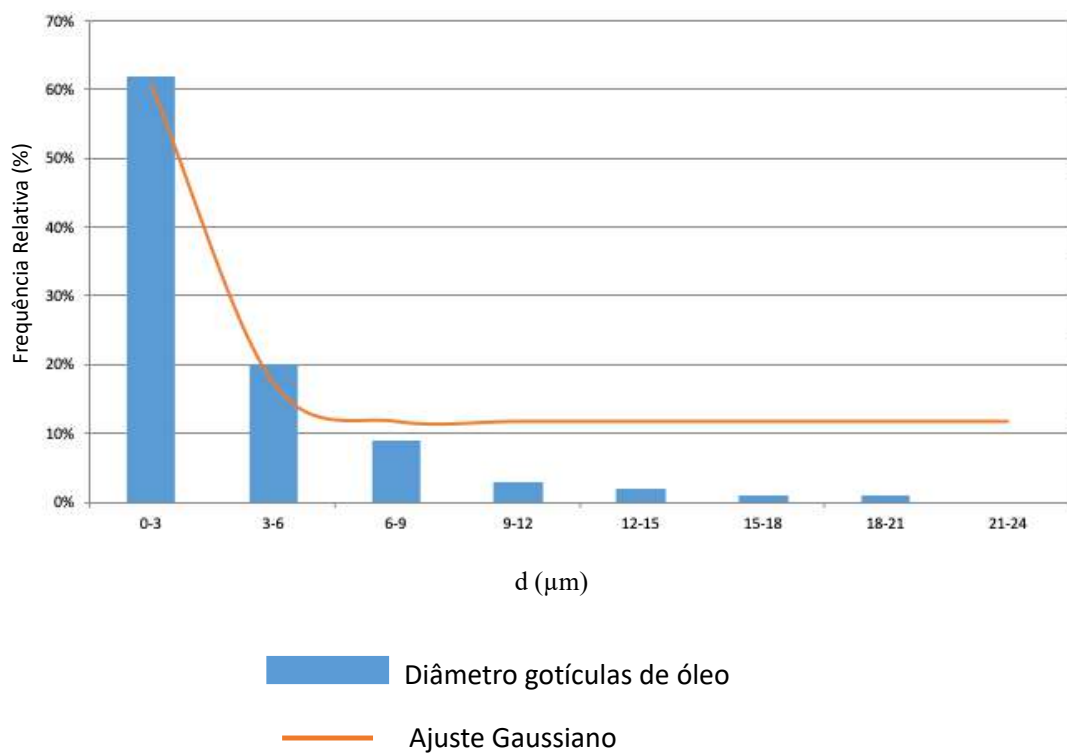
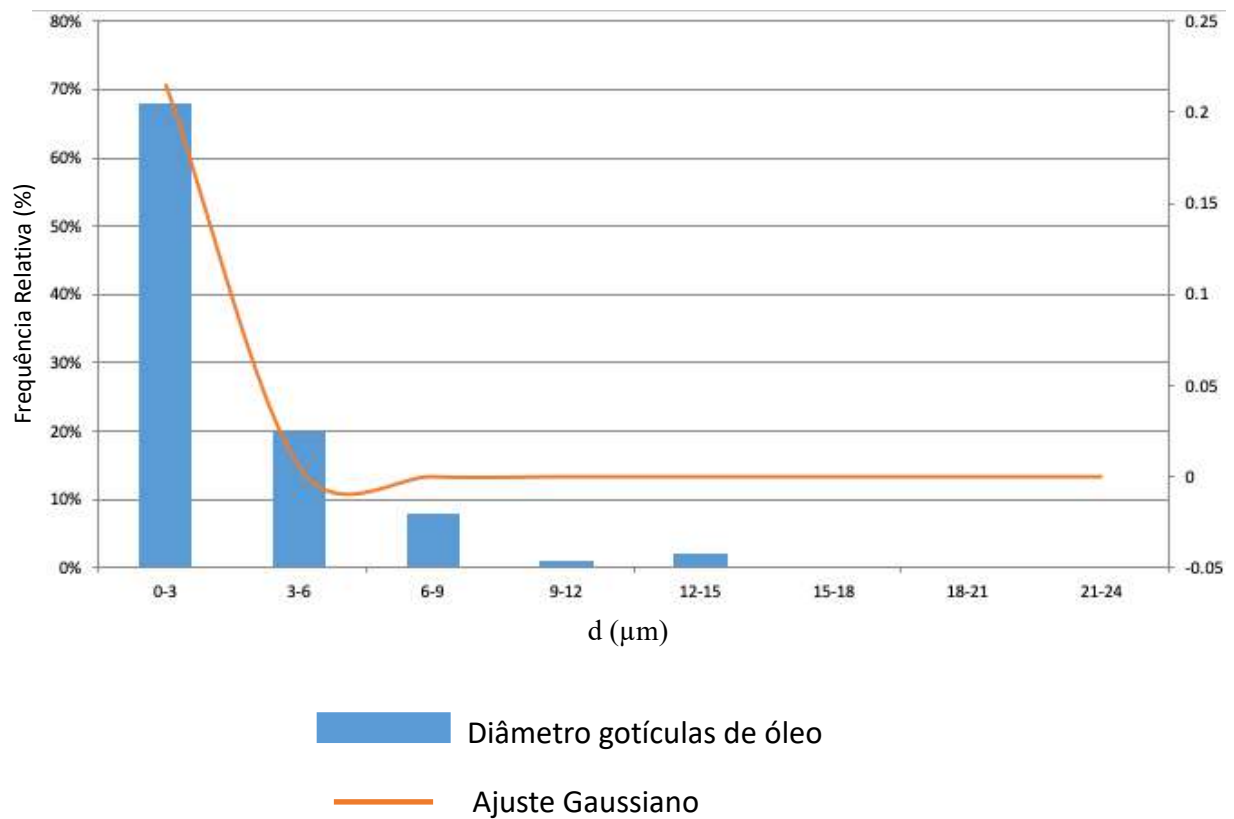
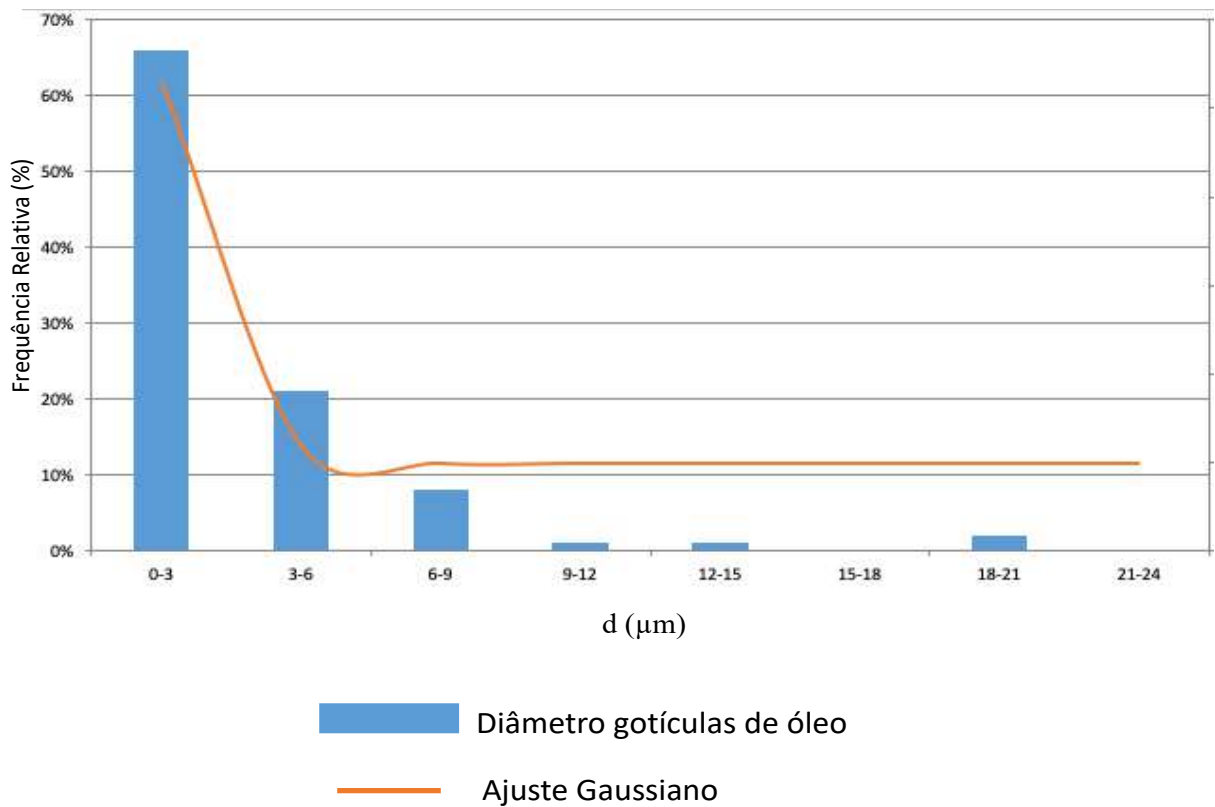


Figura 25: Histograma com a distribuição do diâmetro das gotículas de óleo da emulsão água/óleo após o processo de separação com recurso a uma membrana com o padrão 3 impresso.



Referências Bibliográficas

- [1] F. Martins, C. Felgueiras, and M. Smitková, “Fossil fuel energy consumption in European countries,” *Energy Procedia*, vol. 153, pp. 107–111, 2018.
- [2] John M. Broder, “BP Shortcuts Led to Gulf Oil Spill, Report Says,” *The New York Times*, 2011. [Online]. Available: <https://www.nytimes.com/2011/09/15/science/earth/15spill.html>. [Accessed: 12-Feb-2019].
- [3] John P. Rafferty, “9 of the Biggest Oil Spills in History,” *Encyclopædia Britannica*. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/list/9-of-the-biggest-oil-spills-in-history>. [Accessed: 17-Mar-2019].
- [4] J. W. Short, “Advances in Understanding the Fate and Effects of Oil from Accidental Spills in the United States Beginning with the Exxon Valdez,” *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 73, no. 1, pp. 5–11, 2017.
- [5] A. Xie *et al.*, “Facile and green fabrication of superhydrophobic sponge for continuous oil/water separation from harsh environments,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 563, no. December 2018, pp. 120–129, 2019.
- [6] J. Ge, H. Y. Zhao, H. W. Zhu, J. Huang, L. A. Shi, and S. H. Yu, “Advanced Sorbents for Oil-Spill Cleanup: Recent Advances and Future Perspectives,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 47, pp. 10459–10490, 2016.
- [7] A. K. Kota, G. Kwon, W. Choi, J. M. Mabry, and A. Tuteja, “Hygro-responsive membranes for effective oilg-water separation,” *Nat. Commun.*, vol. 3, pp. 1025–1028, 2012.
- [8] G. Gordon, I. Stavi, U. Shavit, and R. Rosenzweig, “Oil spill effects on soil hydrophobicity and related properties in a hyper-arid region,” *Geoderma*, vol. 312, pp. 114–120, 2018.
- [9] B. R. Simon-Friedt *et al.*, “Research article: Louisiana residents’ self-reported lack of information following the Deepwater Horizon oil spill: Effects on seafood consumption and risk perception,” *J. Environ. Manage.*, vol. 180, pp. 526–537, 2016.
- [10] J. Cano-Urbina, C. M. Clapp, and K. Willardsen, “The effects of the BP Deepwater Horizon oil spill on housing markets,” *J. Hous. Econ.*, vol. 43, pp. 131–156, 2019.
- [11] D. Li, X. Tang, Y. Li, X. Wang, and H. Zhang, “Mathematical Modeling of Marine Oil Spills in the Luanjiakou District, near the Port of Yantai,” *Discret. Dyn. Nat. Soc.*, pp. 1–22, 2018.
- [12] C. R. Perez, J. K. Moye, D. Cacela, K. M. Dean, and C. A. Pritsos, “Low level exposure to crude oil impacts avian flight performance: The Deepwater Horizon oil spill effect on migratory birds,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 146, pp. 98–103, 2017.
- [13] J. Beyer, H. C. Trannum, T. Bakke, P. V. Hodson, and T. K. Collier, “Review: Environmental effects of the Deepwater Horizon oil spill: A review,” *Mar. Pollut.*

Bull., vol. 110, no. 1, pp. 28–51, 2016.

- [14] C. H. Ainsworth *et al.*, “Impacts of the Deepwater Horizon oil spill evaluated using an end-to-end ecosystem model,” *PLoS One*, vol. 13, no. 1, pp. 1–21, 2018.
- [15] T. de A. M. Leal, “Sensibilidade costeira para planeamento e resposta a emergências de poluição marítima causada por hidrocarbonetos,” Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [16] D. Beltrá, “A ship drifts amidst a heavy band of oil spilled in the Gulf of Mexico from the Deepwater Horizon wellhead, May, 2010.,” 2010. [Online]. Available: <https://danielbeltra.photoshelter.com/portfolio/G0000N9uDgKewQWk/I0000ehzXC.eDcu4>. [Accessed: 17-Mar-2019].
- [17] D. Beltrá, “Pelicanus covered in crude oil from BP’s Deepwater Horizon wellhead spill wait to be cleaned at the International Bird Rescue Research Center in Fort Jackson, Louisiana, June, 2010.,” 2010. [Online]. Available: <https://danielbeltra.photoshelter.com/portfolio/G0000N9uDgKewQWk/I0000ziQjexBwgD8>. [Accessed: 17-Mar-2019].
- [18] X. Zhang, Z. Li, K. Liu, and L. Jiang, “Bioinspired multifunctional foam with self-cleaning and oil/water separation,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 22, pp. 2881–2886, 2013.
- [19] W. Ma, M. Zhang, Z. Liu, M. Kang, C. Huang, and G. Fu, “Fabrication of highly durable and robust superhydrophobic-superoleophilic nanofibrous membranes based on a fluorine-free system for efficient oil/water separation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 570–571, no. August 2018, pp. 303–313, 2019.
- [20] H. J. Tanudjaja, C. A. Hejase, V. V. Tarabara, A. G. Fane, and J. W. Chew, “Membrane-based separation for oily wastewater: A practical perspective,” *Water Res.*, vol. 156, pp. 347–365, 2019.
- [21] Z. Xue *et al.*, “A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 37, pp. 4270–4273, 2011.
- [22] A. Roig, E. Molins, E. Rodríguez, S. Martínez, M. Moreno-Mañas, and A. Vallribera, “Superhydrophobic silica aerogels by fluorination at the gel stage,” *Chem. Commun.*, vol. 10, no. 20, pp. 2316–2317, 2004.
- [23] D. Wang, E. McLaughlin, R. Pfeffer, and Y. S. Lin, “Adsorption of oils from pure liquid and oil-water emulsion on hydrophobic silica aerogels,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 99, pp. 28–35, 2012.
- [24] X. Yue, T. Zhang, D. Yang, F. Qiu, and Z. Li, “Ultralong MnO₂ Nanowire Enhanced Multiwall Carbon Nanotube Hybrid Membrane with Underwater Superoleophobicity for Efficient Oil-in-Water Emulsions Separation,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 31, pp. 10439–10447, 2018.
- [25] C. Lee and S. Baik, “Vertically-aligned carbon nano-tube membrane filters with superhydrophobicity and superoleophilicity,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 8, pp. 2192–2197, 2010.
- [26] and M. I. Y. O.S.H. Santos, M. Coelho da Silva, V.R. Silva, W.N. Mussel, “Polyurethane foam impregnated with lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated water,” *J. Hazard Mater.*, vol. 324, pp. 406–413, 2017.

- [27] H. Zhang, "Versatile fabrication of a superhydrophobic and ultralight cellulose-based aerogel for oil spillage clean-up," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 40, pp. 28297–28306, 2016.
- [28] C. H. Rhee, P. C. Martyn, and J. G. Kremer, "Removal of Oil and Grease in Oil Processing Wastewaters," *Proceedings 42nd Purdue Ind. Waste Conf.*, pp. 1–15, 1989.
- [29] C. Li, J. Miller, J. Wang, S. S. Koley, and J. Katz, "Size Distribution and Dispersion of Droplets Generated by Impingement of Breaking Waves on Oil Slicks," *J. Geophys. Res. Ocean.*, vol. 122, no. 10, pp. 7938–7957, Oct. 2017.
- [30] "2010 – The Deepwater Horizon Drilling Rig Explosion." [Online]. Available: <https://cgaviationhistory.org/2010-the-deepwater-horizon-drilling-rig-explosion/>. [Accessed: 15-Mar-2018].
- [31] A. H. Bhat, I. Khan, M. A. Usmani, R. Umapathi, and S. M. Z. Al-Kindy, "Cellulose an ageless renewable green nanomaterial for medical applications: An overview of ionic liquids in extraction, separation and dissolution of cellulose," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 129, pp. 750–777, 2019.
- [32] G. Biliuta and S. Coseri, "Review: Cellulose: A ubiquitous platform for ecofriendly metal nanoparticles preparation," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 383, pp. 155–173, 2019.
- [33] I. G. N. J. A. Prasetia, S. Deviana, T. Damayanti, A. Cahyadi, and I. M. A. G. Wirasuta, "The effect of NaOH concentration in delignification process on microcrystalline cellulose from green algae (*Cladophora* sp.) as the renewable marine product," *J. Farm. Sains dan Komunitas, Vol 15, Iss 2, Pp 68-71*, vol. 15, no. 2, pp. 68–71, 2018.
- [34] M. J. Dunlop, B. Acharya, and R. Bissessur, "Isolation of nanocrystalline cellulose from tunicates," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4408–4412, 2018.
- [35] J. P. H. G. Canejo, "Sistemas Líquidos Cristalinos Celulósicos," Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [36] Y. Cao, "Applications of cellulose nanomaterials in pharmaceutical science and pharmacology," *Express Polym. Lett.*, vol. 12, no. 9, pp. 768–780, 2018.
- [37] K. Khoshnevisan *et al.*, "Cellulose acetate electrospun nanofibers for drug delivery systems: Applications and recent advances," *Carbohydr. Polym.*, vol. 198, pp. 131–141, 2018.
- [38] Y. Watabe, Y. Suzuki, S. Koike, S. Shimamoto, and Y. Kobayashi, "Cellulose acetate, a new candidate feed supplement for ruminant animals: In vitro evaluations," *J. Dairy Sci.*, vol. 101, no. 12, pp. 10929–10938, 2018.
- [39] N. SULTANA and A. ZAINAL, "Cellulose acetate electrospun nanofibrous membrane: fabrication, characterization, drug loading and antibacterial properties," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 2, pp. 337–343, 2016.
- [40] B. Sun, Q. Hou, Z. He, Z. Liu, and Y. Ni, "Cellulose nanocrystals (CNC) as carriers for a spirooxazine dye and its effect on photochromic efficiency," *Carbohydr. Polym.*, vol. 111, pp. 419–424, 2014.
- [41] K. Fleming, D. G. Gray, and S. Matthews, "Cellulose Crystallites," *Chem. – A Eur. J.*, vol. 7, no. 9, pp. 1831–1836, 2001.

- [42] Y. Habibi, "Key advances in the chemical modification of nanocelluloses," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 5, pp. 1519–1542, 2014.
- [43] P. Phanthong, P. Reubroycharoen, X. Hao, G. Xu, A. Abudula, and G. Guan, "Nanocellulose: Extraction and application," *Carbon Resour. Convers.*, vol. 1, no. 1, pp. 32–43, 2018.
- [44] S. Hu, Z. Qin, M. Cheng, Y. Chen, and J. Liu, "Improved properties and drug delivery behaviors of electrospun cellulose acetate nanofibrous membranes by introducing carboxylated cellulose nanocrystals," *Cellulose*, vol. 25, no. 3, pp. 1883–1898, 2018.
- [45] N. M. Julkapli and S. Bagheri, "Review: Progress on nanocrystalline cellulose biocomposites," *React. Funct. Polym.*, vol. 112, pp. 9–21, 2017.
- [46] S. Tungprapa *et al.*, *Electrospun cellulose acetate fibers: Effect of solvent system on morphology and fiber diameter*, vol. 14. 2007.
- [47] C. H. Heathcock, A. Streitwieser, and E. M. Kosower, *Introduction to Organic Chemistry*, 2nd ed. Prentice Hall.
- [48] T. Hofmann, "Studies on the Relationship between Molecular Weight and the Color Potency of Fractions Obtained by Thermal Treatment of Glucose/Amino Acid and Glucose/Protein Solutions by Using Ultracentrifugation and Color Dilution Techniques," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 46, no. 10, pp. 3891–3895, Oct. 1998.
- [49] C. M. Vaz, L. A. de Graaf, R. L. Reis, and A. M. Cunha, "Effect of crosslinking, thermal treatment and UV irradiation on the mechanical properties and in vitro degradation behavior of several natural proteins aimed to be used in the biomedical field," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 14, no. 9, pp. 789–796, 2003.
- [50] L. Haiqing and You-lo Hsieh, "Ultrafine Fibrous Cellulose Membranes from Electrospinning of Cellulose Acetate," *J. Polym. Sci.*, vol. 14, no. 3, pp. 1151–1159, 2002.
- [51] R. A. Baird, "Novel Techniques for Interfacial Tension and Contact Angle Measurements in Polymer / Carbon Dioxide Systems," The Ohio State University, 2005.
- [52] A. Marmur, "Contact-angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces: theoretical comparison of the captive bubble and drop methods," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 136, no. 1, pp. 209–215, 1998.
- [53] A. Hai, A. A. Durrani, M. Selvaraj, F. Banat, and M. A. Haija, "Oil-water emulsion separation using intrinsically superoleophilic and superhydrophobic PVDF membrane," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 212, pp. 388–395, 2019.
- [54] D.-S. Zhang, H. Abadikhah, J.-W. Wang, L.-Y. Hao, X. Xu, and S. Agathopoulos, " β -SiAlON ceramic membranes modified with SiO₂ nanoparticles with high rejection rate in oil-water emulsion separation," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 4, pp. 4237–4242, 2019.
- [55] A. Venault *et al.*, "Surface zwitterionization of PVDF VIPS membranes for oil and water separation," *J. Memb. Sci.*, vol. 563, pp. 54–64, 2018.
- [56] X. Wang, W. Cheng, D. Wang, X. Ni, and G. Han, "Electrospun polyvinylidene fluoride-based fibrous nanocomposite membranes reinforced by cellulose

- nanocrystals for efficient separation of water-in-oil emulsions,” *J. Memb. Sci.*, 2018.
- [57] L. Persano, A. Camposeo, C. Tekmen, and D. Pisignano, “Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 298, no. 5, pp. 504–520, May 2013.
- [58] S. A. Yuldoshov SA, Atakhanov AA, “Microcrystalline Cellulose and Nanocellulose: Carboxymethylation and Oxidation Reaction Activity.,” *Nano Sci Nano Technol.*, 2016.

